JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 76.

LEIPZIG, 1907.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

des sechsundsiebzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(28. Juni 1907.)

Seite

O. Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. (Elfte Mitteilung) . . . 1

Gustav Heller und Otto Nötzel: Über Phenoltrisazobenzol 58

Iwan Bewad: Über die Einwirkung des Zinkäthyls auf Nitrosylchlorid 62

Zweites Heft.

(20. Juli 1907.)

Eilhard Wiedemann: Zur Alchemie bei den Arabern . . 65

Aus dem chemischen Laboratorium der Kaiserl. technischen Hochschule zu Moskau.

L. Tschugaeff: Einige Bemerkungen über die Ringbildung bei Komplexverbindungen 88

Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

1. H. Finger: Einwirkung von Imidoäthern auf Aminoester 93

2. H. Finger: Neue Methode zur Darstellung von Chinazolinderivaten 97

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

96. Alexander Saytzeff: Über die Einwirkung von Jodzinkallyl auf Anhydride der einbasischen Säuren 98

Seite

Drittes und viertes Heft.

(7. August 1907.)

Eilhard Wiedemann: Zur Alchemie bei den Arabern. (Schluß) 105

Eug. Grandmougin: Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel für organische Substanzen . . . 124

F. Ulffers: Zur Kenntnis der Verbindungsformen dreiwertiger Basen mit zweiwertigen Säuren im Allgemeinen, einiger Tonerdesilicate im Besonderen 143

B. Flürscheim: Über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen. III. Mitteilung 165

Fünftes Heft.

(26. August 1907.)

B. Flürscheim: Über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen. IV. Mitteilung 185

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

71. Hartwig Franzen: Über das 2,3-Naphtylendihydrazin 205

Sechstes Heft.

(12. September 1907.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

72. Theodor Curtius: Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen. I. Abhandlung . . 233

73. Theodor Curtius und Adolf Riedel: Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen. II. Abhandlung. Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3,5-Dinitrobenzoësäureäthylester . . 238

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.

Iwan Ostromysslensky: Über die Beziehung zwischen Lösungsmittel und dem zu lösenden Stoffe. (Vorläufige Mitteilung) 264

Iwan Ostromysslensky: Über ein neues Lösungsmittel für einige Eiweißarten. (Vorläufige Mitteilung) 267

Seite

Iwan Ostromysslensky: Über ein organisches Lösungsmittel einiger Kohlenstoffarten 268

Eduard Jordis: Zur Kritik meiner Bemerkungen über Eisensilicate durch Herrn Ulffers 273

Hans von Liebig und Paul Keim: m-Oxytritansäurelacton. (Vorläufige Mitteilung) 275

Hans von Liebig: Duplobenzylidenthioaceton und Oxoniumtheorie 277

Siebentes und achtes Heft.

(12. Oktober 1907.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

74. Theodor Curtius und Hermann Fr. Bollenbach: Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen. III. Abhandlung. Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4-Dinitrobenzoësäure 281

75. Theodor Curtius und Alfred Hoesch: Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen. IV. Abhandlung. Über β-Nitro- und β-Amidophtalhydrazid 301

G. Schultz und A. Petény: Über einige Derivate des p-Xylidins 331

G. Schultz und L. Hauenstein: Beiträge zur Kenntnis des Carbazols 336

E. Deutsch: Über Dinitro- und Diamidodiphenyl-α-γ-diacipiperazine 350

Otto Hauser: Über die Einwirkung von Alkohol auf Zirkonsulfat 363

Hans von Liebig: 2,4(3,5)-Dioxytritansäurelacton und (m)-Oxytritansäurelacton 367

Neuntes Heft.

(7. November 1907.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

76. Theodor Curtius und Max Mayer: Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen.

Seite

V. Abhandlung. Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin 369

R. Gnehm: Beiträge zur Kenntnis der Thiazine 401

I. R. Gnehm und E. Walder: Über Derivate des Methylenblaus 402

Hans Th. Bucherer: Zur Konstitution des Morphins und Thebaïns. (Vorläufige Mitteilung) 428

J. Kondakow und J. Schindelmeiser: Berichtigung . . 432

Zehntes und elftes Heft.

(30. November 1907.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

77. August Darapsky: Über die Hofmannsche Reaktion von Amid- und Hydrazinderivaten der Kohlensäure 433

78. Hartwig Franzen und P. Stieldorf: Über die Reduktion von Azokörpern durch Natriumhydrosulfit 467

R Gnehm: Beiträge zur Kenntnis der Thiazine:

II. R. Gnehm und A. Schindler: Über Derivate des Tetraäthylthionins 471

III. R. Gnehm und A. Schönholzer: Über Derivate alkylierter Benzylaniline 489

Hermann Emde: Welche Substanzen enthalten eine leicht lösbare einfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung? . . . 509

G. Gustavson: Notiz über die Darstellung des Trimethylens nach meiner Methode 512

Zwölftes Heft.

(20. Dezember 1907.)

Edmund O. von Lippmann: Chemisches und Physikalisches aus Platon 513

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Basel.

Fr. Fichter und Markus Guggenheim: Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Itadibrombrenzweinsäure 545

Berichtigungen 551

Autorenregister 552

Sachregister 556

Formelregister 562

Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile;

von

O. Hesse.

(Elfte Mitteilung.)

In meiner ersten Mitteilung über den vorbezeichneten Gegenstand[1]) habe ich kurz den Gang der betreffenden Untersuchung angegeben. Inzwischen hat sich ergeben, daß die dort angeführte Extraktion der Flechte mit Äther nicht immer von genügendem Erfolg ist; es war also nach einem Extraktionsmittel Umschau zu halten, welches jenen Mangel nicht besaß. Ein solches Mittel wurde dann in dem Aceton gefunden.

Seit mehreren Jahren wurde daher die mit Äther extrahierte Flechte meist noch einer Behandlung mit Aceton am Rückflußkühler unterworfen. Dabei war der Behälter, welcher die zu extrahierende Masse enthielt, so gestellt, daß derselbe bis nahezu zum Siedepunkt des Acetons erwärmt war, während gleichzeitig das überdestillierende Aceton auf jene Masse zurückfloß, so daß die Extraktion derselben mit fast kochend heißem Aceton erfolgte. So war es mir möglich, die vollständige Extraktion der *Cetraria islandica*, die bei Anwendung von Äther die Zeit von mehreren Monaten erforderte, binnen wenigen Stunden auszuführen.[2]) In gleicher Weise ergab die Extraktion der *Roccella phycopsis*[3] und der *Roccella peruviensis*[4])

[1]) Dies. Journ. [2] **57**, 233.
[2]) Daselbst [2] **70**, 459. [3]) Daselbst [2] **73**, 134.
[4]) Daselbst [2] **73**, 136.

einen Gehalt der Flechte an Erythrit, welcher Körper bei der Ätherextraktion überhaupt nicht erhalten wird. Ebenso ergab die weitere Extraktion der *Ramalina farinacea*[1]) einen weißen flockigen Körper. Meist aber lieferte diese nachträgliche Extraktion Schmieren, die bei der Ätherextraktion ausblieben. Um nun den Raum dieses Journals nicht unnötig in Anspruch zu nehmen, wurde von der Anführung dieser nachträglichen Extraktion Abstand genommen, wenn der Erfolg derselben kein besonderes Interesse hatte.

Unlängst hat Zopf[2]), offenbar auf meine bezüglichen Beobachtungen über Fumarprotocetrarsäure fußend, angeführt, daß er jetzt kochendes Aceton dem Äther als Extraktionsmittel vorziehe, weil es auch diejenigen Flechtenstoffe leicht herauslöst, welche in Äther schwer löslich sind. Nach der Darstellung, welche Zopf über die Anwendung von Aceton zur Extraktion von Flechten gibt, könnte man schließen, daß diese Beobachtung von ihm herrühre, während sie nur die Bestätigung meiner Beobachtung ist. Übrigens möchte ich noch beifügen, daß das Aceton frei von Methylalkohol sein muß, wenn der betreffende Flechtenstoff Neigung zu Esterbildung hat, weil bei Gegenwart von diesem Alkohol dann mehr oder weniger eine Veränderung des betreffenden Flechtenstoffes eintritt.

Ich habe früher angegeben, daß die Flechten vor der Extraktion meist gröblich gepulvert wurden. In der Zwischenzeit habe ich indes die Flechten so extrahiert, wie sie die Natur liefert. Bei diesem Verfahren bleibt die Flechte in ihrer Form erhalten und kann als Beleg für später dienen. Enthält die Flechte gefärbte Stoffe, wie z. B. Physcion, so haben dann die extrahierten Flechten nicht mehr die natürliche Farbe, sondern anstatt deren eine grüne oder graue. Dieses Verfahren hat noch den Vorteil, daß der Äther verschiedene amorphe und meist gefärbte Stoffe, die in tieferen Zellenlagen der Flechte enthalten sind, kaum aufnimmt, die andernfalls die Reinigung der charakteristischen Flechtenstoffe nicht selten sehr erschweren würden. Die Anwendung der nicht zerkleinerten

---

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 120. Anmerkung.
[2]) Ann. Chem. 352, 1.

Flechte gestattet somit meist die leichtere Reinigung der betreffenden Stoffe, wenn auch auf die Gewinnung der letzten Reste derselben in der Regel verzichtet werden muß.

Gibt das Substrat, auf welchem sich die zu extrahierende Flechte befindet, nichts an Äther ab, so ist nicht nötig, die Flechte von demselben zu trennen. So habe ich beispielsweise das *Rhizocarpon geographicum*, über welches unten berichtet wird, und dessen Menge vielleicht 250 g betrug, von dem aus Quarz und Granit bestehenden Substrat, das gegen 23 kg wog, nicht getrennt und dabei doch eine vollkommene Extraktion der Flechte erzielt. Natürlich wurden alle anderen Flechten, welche ganz vereinzelt sich auf diesem Material vorfanden, vor dem Beginn der Extraktion beseitigt. Die gelben Felder dieses Rhizocarpons waren schon nach kurzer Zeit entfärbt und nun weiß geworden. Die nachträgliche Extraktion mit Aceton gab auch hier Schmieren, wenn auch dieselben sehr gering waren.

In besonderen Fällen wird indes als Extraktionsmittel Chloroform dem Aceton vorzuziehen sein, wie z. B. bei *Chiodecton sanguineum* geschah.[1])

Bevor ich nun auf meine Untersuchung näher übergehe, erlaube ich mir den Herren Dr. Braun-Amani, Dr. Hansteen-Aas, W. John-Stuttgart, Prof. Loitlesberger-Görz, Dr. Picquenard-Quimper und Dr. A. Zahlbruckner-Wien meinen herzlichsten Dank für die Bestimmung oder Überlassung einiger Flechten auszusprechen.

Usnea articulata var. intestiniformis. Nyl.

Diese Flechte wurde in einer Gesamtmenge von 160 g auf Chinarinden von Sothupara (Ostindien) gesammelt und von Herrn Dr. A. Zahlbruckner als die vorbezeichnete Spezies bestimmt. Die Extraktion erfolgte mit Äther am Rückflußkühler, wobei eine Abscheidung A erzielt wurde. Die hiervon getrennte rötlich gefärbte Lösung gab bei der Behandlung mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat eine reichliche Abscheidung B. Nachdem die Ätherlösung nochmals mit einer wäßrigen Kaliumbicarbonatlösung gewaschen und letztere Lösung (C) getrennt war, hinterließ dieselbe bei der Destillation

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 498.

einen roten, halb kristallinischen Rückstand, aus welchem mittels Tetrachlorkohlenstoff bei 60° d-Usninsäure herausgelöst werden konnte. Der ungelöste Teil, welcher rot gefärbt und durchaus amorph war, wurde nicht weiter untersucht.

Die Abscheidung A wurde bei 60° mit Tetrachlorkohlenstoff behandelt, der d-Usninsäure aufnahm, andere Säuren, welche die Hauptmenge ausmachten, aber ungelöst zurückließ. Letztere Masse löste sich gut in heißem Aceton, aus welchem sich beim Erkalten kleine weiße Kristallaggregate abschieden, die sich bei 240° zu färben begannen und bei 260° ganz schwarz wurden, ohne geschmolzen zu sein, stark bitter schmeckten und deren alkoholische Lösung sich mit wenig Eisenchlorid braunrot färbte. Wahrscheinlich lag in dieser Säure die unten näher angeführte Articulatsäure vor. Die Mutterlauge von diesen Kristallen gab beim Verdunsten einen kristallinischen Rückstand, welcher erheblich gefärbt war; da die Reindarstellung der in dieser Fraktion vorliegenden Säure nicht gelang, so mußte von einer Untersuchung derselben abgesehen werden.

Was dann die Abscheidung B betrifft, so bestand dieselbe aus weißen Kristallen, welche in einer gelblichen amorphen Masse eingebettet waren. Verdünnte Kaliumbicarbonatlösung löste die amorphe Partie auf und ließ die Kristalle ungelöst zurück. Diese Kristalle wurden mit überschüssiger Salzsäure behandelt und die abgeschiedene Säure mit Äther aufgenommen, der sie bei der Destillation als kristallinischen Rückstand zurückließ, aus welchem durch Erwärmen mit Tetrachlorkohlenstoff ein kleiner Rückhalt von d-Usninsäure beseitigt werden konnte. Das Ungelöste wurde sodann aus heißem Alkohol umkristallisiert und erwies sich als **Barbatinsäure**, deren Menge etwas über 1,5 g oder rund 1% der angewandten Flechte betrug.

Zur Erkennung dieser Säure als Barbatinsäure diente unter anderem das Kalium- wie das Natriumsalz derselben, Bezüglich des letzteren Salzes habe ich früher schon angeführt. daß, wenn dasselbe aus Wasser umkristallisiert wird, dem ganz wenig Soda zugefügt wurde, es in hübschen, vierseitigen schiefwinkligen Blättchen erhalten wird, bei denen das eine Seiten-

paar länger ist als das andere.[1]) Diese Blättchen sind also nicht rhombisch, wie der Zeichner diese Form früher gab, sondern länglich, auch ist der stumpfe Winkel weniger stumpf als jene Zeichnung erkennen läßt; derselbe beträgt etwa 112°. Ich habe dieses Salz immer in dieser Form erhalten, wenn zu seiner Darstellung absolut reine Säure in Anwendung kam. Damit erweist sich die Bemerkung von Schulte[2]), nach denen meine bezüglichen Angaben sich mit ziemlicher Sicherheit nicht auf Barbatinsäure beziehen sollen, als gegenstandslos.

Wurde allerdings nicht ganz gereinigte Säure angewandt, so resultierten bei der Kristallisation Blättchen, deren stumpfe Winkel abgerundet waren, so daß diese Kristalle als beiderseitig zugespitzt erschienen, jedoch wurde auch in diesem Falle eine Krümmung der Kristalle, welche Zopf[3]) für dieses Salz als charakteristisch bezeichnet, nicht beobachtet. Da aber Schulte die betreffenden Beobachtungen von Zopf bestätigt, so habe ich genau nach der von Schulte gegebenen Vorschrift die Barbatinsäure, welche aus vorgenannter Flechte, sowie aus *Rhizocarpon geographicum var. contiguum* gewonnen worden war, unter dem Mikroskop geprüft, aber jene Krümmungen an den unter dem Deckgläschen entstehenden Kristallen nicht beobachtet; in der Regel begann von einem Punkt aus die Kristallisation, die konzentrisch dazu erfolgte und bestanden diese Aggregate aus Blättchen, an denen eine leichte Abrundung der stumpferen Winkel zu erkennen war. Entstanden aber die Kristalle einzeln, so zeigten diese nur geradlinige Konturen, so daß ich glaube, daß, wenn die betreffenden Kristalle gekrümmt erhalten werden, irgend eine Beimengung diese Erscheinung bewirkt. Dies würde namentlich dann zu erwarten sein, wenn der mikroskopische Nachweis der Säure auf die *Usneen* erstreckt wird, da diese Flechten außer eventuell Barbatinsäure noch andere Substanzen enthalten. Es dürfte daher der mikroskopische Nachweis der Barbatinsäure in diesen Flechten mittels Natriumbicarbonat noch nicht einwandsfrei

---

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 13.

[2]) Schulte, Zur Anatomie der Flechtengattung *Usnea*. Inaug.-Diss., S. 17 (1904).

[3]) Ann. Chem. 324, 59.

sein, zumal als sich die Barbatinsäure der Dirhizoninsäure zu Natriumbicarbonat sehr ähnlich verhält.

Was dann die Mutterlauge von B betrifft, bezw. die mit Wasser erhaltene Lösung, so wurden beide mit der Waschung C vereinigt, dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt und die Fällung in Äther aufgenommen, der bei der Destillation einen gelblichen kristallinischen Rückstand zurückließ, welcher nach dem Abspülen mit wenig Alkohol fast weiß wurde. Diese Säure, welche ich Articulatsäure nenne, wurde durch wiederholte Kristallisation aus Alkohol vollkommen farblos erhalten; sie bildete eine kristallinische Masse, welche in der Hauptsache aus kleinen, gerad abgestumpften Blättchen bestanden, denen aber einige kugelige Aggregate, die ebenfalls aus Blättchen bestanden, beigemengt waren. Die letzteren Aggregate ließen übrigens im Verhältnis zu Reagentien gegen dem der Blättchen keinen Unterschied erkennen. Die Articulatsäure beginnt sich gegen 240° zu färben, sintert stark gegen 260° und wird dabei ganz schwarz. Sie schmeckt intensiv bitter, löst sich frisch gefällt ziemlich gut in Äther, wenig dagegen, wenn kristallisiert, löst sich gut in heißem Aceton und Alkohol, nicht in Benzol, Petroläther oder Chloroform. Die alkoholische Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid braunrote Färbung, mit Chlorkalklösung keine Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich diese Säure mit gelber Farbe, die rasch dunkler und schließlich dunkelbraun wird; ist die Säurelösung noch gelb gefärbt, so scheiden sich gelbe Flocken ab, wenn dieselbe in das zwanzigfache Volumen kalten Wassers eingetragen wird. In Kalilauge löst sich die Säure mit gelber Farbe, die bald braunrot wird, desgleichen in Kalium- oder Natriummonocarbonatlösung, während die Auflösungen der Säuren in den Alkalibicarbonaten anfangs kaum gefärbt sind, sich aber nach einigen Stunden ebenfalls dunkel färben. Die Articulatsäure gibt ferner mit Alkohol und wenig Schwefelsäure erhitzt keine Färbung, unterscheidet sich daher in dieser Beziehung von der Protocetrar- und Ramalinsäure.

Die fragliche Säure enthält Kristallwasser, das bei 100° entweicht, und zwar gaben 0,1042 g, bei 100° getrocknet, 0,0040 g H_2O; ferner gaben 0,1002 g wasserfreie Säure beim Verbrennen 0,2005 g CO_2 und 0,0365 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_{10} + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,38	3,83 %.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_{10}$:	Gefunden:
C	54,93	54,56 %
H	4,11	4,08 „.

Da ich diese Formel wegen Mangel an Material nicht kontrollieren konnte, so gebe ich dieselbe nur mit Vorbehalt.

Ramalina armorica. Nyl.

Diese Flechte gleicht habituell der früher von mir untersuchten *Ramalina cuspidata*[1]), von der sie sich indes durch ihr Verhalten zn Kalilauge unterscheidet, mit welcher deren Markschicht eine gelbe Farbe annimmt, während die Markschicht der *Ramalina cuspidata* dadurch nicht gefärbt wird. Picquenard[2]) ist der Meinung, daß die fragliche Flechte nichts weiter als eine Varietät der *Ramalina scopulorum* Dicks. sei, deren typische Form durch Kalilauge in der Markschicht rot gefärbt wird.

Die zu gegenwärtiger Untersuchung dienende Flechte (21 g) verdanke ich Herrn Dr. Picquenard. Die Flechte wurde am Rückflußkühler mit Äther ausgezogen, wobei sofort eine ansehnliche kristallinische Abscheidung (A) resultierte. Die hiervon getrennte Ätherlösung wurde zweimal mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, welche letztere sich das erste Mal gelb färbte und einige Flocken eines Kaliumsalzes abschied. Die von der Kaliumbicarbonatlösung getrennte Ätherlösung gab bei der Destillation einen Rückstand, bestehend aus farblosen Kristallen, welche von einer grünen amorphen Masse durchtränkt waren, die durch wenig Alkohol leicht beseitigt werden konnte. Die alsdann aus der geringsten Menge heißem Eisessig umkristallisierte Substanz schmolz bei 190° und erwies sich als Atranorin.

Die obengenannte Kaliumbicarbonatlösung wurde von darin suspendierten Flocken[3]) durch Filtration getrennt, mit Salzsäure übersättigt und die Fällung mit Äther aufgenommen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 440.

[2]) Picquenard, Lichens du Finistère, S. 41. (Extrait du Bulletin de l'Academie internationale de Géographie botanique, 1904).

[3]) An den Flocken konnte nur konstatiert werden, daß sie ein Kaliumsalz waren; wegen ihrer geringen Menge mußte auf die Darstellung der betreffenden Säure verzichtet werden.

Der bei der Destillation des Äthers hinterbleibende geringe kristallinische Rückstand wurde sodann mit der Abscheidung A, nachdem derselbe zur Entfernung von kleinen Mengen Atranorin mit heißem Benzol behandelt worden war, vereinigt und mit Aceton aufgekocht, wodurch diese Masse in einen darin leicht löslichen und einen darin nahezu unlöslichen Teil zerlegt werden konnte.

Der ungelöste Teil wurde durch Umkristallisieren aus kochendem Alkohol gereinigt. Die so erhaltenen Kristalle bestanden aus einer Säure, welche ich Armoricasäure nennen möchte. Diese Säure löst sich sehr schwer in heißem Alkohol oder Eisessig und kristallisiert daraus in mikroskopisch kleinen Nadeln, welche sich gegen 240° zu bräunen beginnen und gegen 260° in eine schwarze gefrittete Masse übergehen. Die alkoholische Lösung der Armoricasäure rötet deutlich blaues Lackmuspapier und färbt sich mit wenig Eisenchlorid braunrot, gibt aber mit Chlorkalklösung keine Färbung. Die Säure schmeckt intensiv bitter. In heißem Chloroform, Äther oder Aceton ist sie kaum löslich, unlöslich in Benzol und Petroläther.

In Kali- oder Natronlauge löst sich die Säure mit gelber Farbe, die aber bald dunkler wird und in das Rötliche übergeht. In der frisch bereiteten Lösung erzeugt Salzsäure einen weißen flockigen Niederschlag der unveränderten Säure. In Kalium- oder Natriumbicarbonatlösung löst sich die Säure farblos, jedoch färben sich diese Lösungen bald gelb. Auch Kaliummonocarbonatlösung nimmt die Säure farblos auf, allein die Farbenänderung erfolgt hier noch rascher als wie bei den Bicarbonatlösungen. Ammoniak löst die Säure ebenfalls mit gelber, bald dunkler werdender Farbe und gibt diese Lösung weder anfänglich noch später eine Fällung mit Chlorbaryum.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Armoricasäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht, auch wird erstere davon nicht gefärbt; beim Erwärmen findet aber Auflösung der Säure statt, wobei sich die Schwefelsäure erst rötlichbraun dann purpurrot und schließlich dunkelrot färbt.

Der Gehalt der Flechte an Armoricasäure wurde zu 0,9% ermittelt, während der einer zweiten neuen Säure, welche ich Armorsäure nenne, 1,4% betrug. Diese letztere

Säure blieb bei der oben angegebenen Acetonbehandlung gelöst und beim Verdunsten dieser Lösung in hübschen Kristallen zurück. Durch Umkristallisieren dieses Rückstandes aus heißem Aceton unter Zusatz von heißem Wasser wurde alsbald eine reine Substanz erhalten. Die Armorsäure bildet farblose langgestreckte Blättchen, welche an den Enden meist schräg abgestumpft sind und Kristallwasser enthalten, welches bei 100° entweicht.

0,2485 g lufttrockne Substanz gaben, bei 100° getrocknet, 0,0125 g H_2O.

0,2161 g, bei 100° getrocknete Substanz, gaben 0,4950 g CO_2 und 0,1015 g H_2O.

Diese Resultate führen zur Formel $C_{18}H_{18}O_7 + H_2O$ bezw. $C_{18}H_{18}O_7$.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_7 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,98	5,03 %

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_7$:	Gefunden:
C	62,40	62,46 %
H	5,26	5,25 „

Die Armorsäure löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aceton und Äther, wenig in heißem Chloroform, kaum in kaltem Chloroform, nicht in Benzol oder Petroläther. Die Säure schmilzt bei 226°—228° unter Zersetzung. Die alkoholische Lösung reagiert deutlich sauer, gibt mit wenig Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, keine Färbung dagegen mit Chlorkalklösung. Das Kalium- oder Natriumsalz der Armorsäure ist leicht löslich in Wasser; in Kalilauge löst sich diese Säure farblos, jedoch rötet sich diese Lösung sehr bald. Auch in Barythydratlösung löst sich diese Säure zunächst farblos, allein diese Lösung nimmt bald eine schön rote Färbung an. Wird die frisch bereitete Auflösung der Säure in Barythydrat bei Luftabschluß gekocht, so scheidet sich alsbald kohlensaurer Baryt ab und befindet sich dann in Lösung ein Phenol und eine Säure, welche nach dem Übersättigen der Lösung mit Salzsäure mit Äther aufgenommen und darin durch Waschen derselben mit Kaliumbicarbonatlösung getrennt werden können. Anscheinend ist das Phenol Betorcinol und die Säure Everninsäure; wegen ungenügender Menge von Material konnte dies nicht ganz einwandfrei ermittelt werden. Die Zersetzung der Armorsäure durch Barythydrat dürfte daher in entsprechender Weise wie die der Evernsäure erfolgen:

$$\underset{\text{Evernsäure}}{C_{17}H_{16}O_7} + H_2O = CO_2 + \underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Everninsäure.}}{C_9H_{10}O_4}$$

$$\underset{\text{Armorsäure}}{C_{18}H_{18}O_7} + H_2O = CO_2 + \underset{\text{Betaorcin}}{C_8H_{10}O_2} + \underset{\text{Everninsäure.}}{C_9H_{10}O_4}$$

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Armorsäure wenig, wobei sich die Schwefelsäure schwach bräunlich färbt, beim Erwärmen tritt aber vollkommene Lösung ein; die Säure färbt sich unter Schäumen zunächst rotbraun, dann intensiv stahlgrün.

Evernia furfuracea (L).

Die *Evernia furfuracea* ist sehr veränderlich in bezug der größeren oder geringeren kleiigen Bestäubung und der Länge und Breite des Thallus, sowie das Fehlen oder Auftreten von Haftfasern, so daß den Lichenologen, die sich besonders mit dem Aufstellen neuer Arten oder Varietäten befaßten, sich hier reichlich Veranlassung für ihr Tun vorfand. Th. Fries zählte diese Spezies zu den Parmelien, indes sagt Körber, daß diese Flechte vollkommen den Charakter einer echten Evernie besitze; trotz der Autorität Körbers möchte sie Zopf[1]) *Pseudevernia* genannt wissen. Jedoch ist letztere Namensänderung, wie mir einer der ersten Lichenologen mitteilt, ganz überflüssig. Aber auch die Aufstellung der einzelnen Varietäten derselben, wie *ceratea*, *saxicola*, *isidiophora*, *soralifera*, *ericetorum*, *olivetorum*, welche teils nach der Form, teils nach dem Standort, sowie nach den chemischen Bestandteilen und zwar nach der Qualität und Quantität unterschieden wurden, scheint nicht in allen Fällen berechtigt zu sein. So habe ich im vorigen Jahre bei Wildbad beobachtet, daß diese Flechte auf einem glatten Stein parmelienartig, auf einem ganz in der Nähe davon befindlichen Stein, der mit allerhand anderen Flechten bedeckt war, evernienartig erschien, daß sie auf den Ästen von Fichten ganz andere Form hatte als auf den blosgelegten Wurzeln desselben Baumes, daß sie sich auf Heidekraut (*Calluna vulgaris*) dürftig und weniger kleiig oder selbst ganz glatt entwickelte und daß sogar die Form *ceratea* aus

[1]) Beihefte zum botanischen Centralblatt 14, 99.

der typischen Form herauswächst oder letztere z. B. aus der Form *isidiophora*.

Was nun die chemischen Bestandteile dieser „verschiedenen Formen" betrifft, so hat Zopf darin durchgehends Atranorin gefunden, was ich, soweit ich solche zu untersuchen vermochte, bestätigen konnte. Ferner werden von Zopf als Bestandteile dieser Flechte angeführt: Olivetorsäure (in einer Flechte bei Erlangen, in der vom Grödnertal etc., dort bei einer Höhe von 1200 m bis zur Baumgrenze), Physodsäure (fast in allen anderen Formen der Flechte), Furfuracinsäure (in der typischen Form und in der Form *ceratea*), Isidsäure (in auf Birken gewachsener und als *Pseudevernia isidiophora* bezeichneter Flechte), während ich in dieser Flechte anfänglich [1]) Evernursäure und später [2]) noch Furevernsäure fand. Freilich meint Zopf [3]), ich hätte in der Evernursäure, für welche ich anfänglich einen Gehalt von 63,22% Kohlenstoff ermittelte, Physodsäure vor mir gehabt, die einen über 3% höheren Kohlenstoffgehalt besitzt und somit die Physodsäure, trotz jener Differenz, zum zweiten Male entdeckt. Diese seltsame Behauptung bestimmte mich, diese Flechte von neuem zu untersuchen.

In Anwendung kam zunächst die sog. *Evernia furfuracea var. ceratea* Ach., welche nach der Bezeichnung von Zopf *Pseudevernia ceratea* heißen würde. Diese Flechte wurde von Herrn Prof. Loitlesberger in den Jahren 1904 und 1905 für mich bei Görz im Ternovaner Wald in einer Höhe von etwa 1000 m über dem Meere gesammelt und bestand aus prächtigen Exemplaren, welche den von Zopf (a. a. O.) von dieser Form gegebenen Abbildungen vollkommen entsprachen.

1. Die unzerkleinerte Flechte wurde am Rückflußkühler mit Äther extrahiert, wobei sich eine ansehnliche Menge Atranorin abschied. Die hiervon getrennte Ätherlösung wurde nun wiederholt mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt, wobei sich das erste Mal zwischen der fast farblosen Lösung des Kaliumbicarbonats und der Ätherlösung

---

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 532.
[2]) Daselbst [2] 68, 22.
[3]) A. a. O., 105.

eine rötliche ölige Schicht abschied, welche im wesentlichen aus dem Kaliumsalze der betreffenden Flechtensäure bestand. Bei der folgenden Behandlung mit Kaliumbicarbonatlösung bildete sich keine solche Abscheidung. Die hiervon getrennte Ätherlösung gab dann bei der Destillation einen Rückstand der aus farblosen Kristallen bestand, die von einer grünen Masse durchtränkt waren, welche durch wenig Alkohol beseitigt werden konnte. Fragliche Kristalle waren nichts anderes als Atranorin. Die Kaliumbicarbonatlösung wurde mit der vorbezeichneten öligen Masse vereinigt, mit Salzsäure die Flechtensäure F[1]) abgeschieden und diese mit Äther aufgenommen, welcher sie sodann bei der Destillation als einen fast weißen, kristallinischen Rückstand zurückließ. Dieser Rückstand wurde teils mit kaltem Eisessig, teils mit kochendem Benzol behandelt. Letzteres löst beim Kochen sehr wenig von dieser Säure auf und scheidet dieselbe beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Die in beiden Fällen vom Lösungsmittel gut getrennte Säure wurde in Äther gelöst, diese Lösung mit Tierkohle behandelt und dann der Äther durch Destillation wieder beseitigt, wobei ein weißer kristallinischer Rückstand zurückblieb, der in heißem Eisessig gelöst wurde, aus welchem sich sodann die Säure in kleinen weißen Nadeln abschied (Analyse I). Durch Vermischen der erwärmten Mutterlauge mit heißem Wasser bis zur beginnenden Kristallisation wurde noch eine weitere Menge von dieser Substanz gewonnen (Analyse II).

2. In der Folge wurde die Darstellung dieser Säure dahin vereinfacht, daß die bei der Extraktion der Flechte erhaltene Ätherlösung durch Destillation auf ein geringeres Volumen gebracht wurde, wobei sich das Atranorin in der Hauptsache abschied. Die hiervon getrennte Ätherlösung wurde dann verdunsten gelassen und der nunmehrige kristallinische Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Benzol gekocht, um den etwaigen Rückstand von Atranorin vollends zu entfernen. Schließlich wurde die so behandelte Säure in Äther gelöst, mit Tierkohle

---

[1]) Der Abkürzung wegen habe ich für diese Säure, welche nicht einheitlich ist, die Bezeichnung F gewählt.

behandelt und im weiteren verfahren wie unter 1. angegeben (Analyse III).

3. Weiterhin wurde die nach dem vorstehenden Verfahren dargestellte Säure in der geringsten Menge verdünnten Ammoniaks gelöst und die Lösung sogleich mit Chlorbaryum vermischt. Es entstand dabei ein weißer flockiger Niederschlag, der sich auf Zusatz von kaltem Wasser bis auf wenige Flocken löste. Aus der klar filtrierten Lösung wurde dann die Säure in bekannter Art dargestellt (Analyse IV).

Im Juni 1905 habe ich die gleiche Flechte bei Wildbad gesammelt, die allerdings nicht aus so schönen Exemplaren bestand wie die aus dem Ternovaner Walde. Die Darstellung der betreffenden Säure erfolgte nach dem unter 1. angegebenen Verfahren (Analyse V).

Dann habe ich im Juni 1906 diese *Evernia* bei Wildbad von neuem gesammelt und zwar bestand eine Probe aus einem Gemenge der typischen Form mit der Form *ceratea*, wobei jedoch die erstere Form vorwaltete. Das betreffende Substrat war Nadelholz (Analyse VI).

Eine zweite Probe bestand ganz aus der typischen Form, die auf Randsteinen an der Straße von Wildbad nach Enzklösterle gesammelt wurde (Analyse VII).

Eine dritte, aber von den vorhergehenden Proben verschiedene Flechte wurde auf dem Holzgeländer der in der Nähe der „Marienruhe“ über die Enz führenden Brücke gesammelt, welche aus flachen, gefranzten Thalli bestand, die unterseits mit zahlreichen Haftfasern versehen waren, so daß die Flechte etwas schwierig vom Substrat loszulösen war. (Analyse VIII).

Aus diesen drei Proben wurde die Flechtensäure F nach dem Verfahren 2 dargestellt.

In allen Fällen wurde die Säure wasserfrei erhalten, jedoch vor der Analyse auf 100° erhitzt, wobei natürlich kein Verlust stattfand. Es gaben nun:

I. 0,218 g Substanz gaben 0,513 g CO_2 und 0,114 g H_2O.
II. 0,2127 g Substanz gaben 0,5005 g CO_2 und 0,117 g H_2O.
III. 0,222 g Substanz gaben 0,5235 g CO_2 und 0,1185 g H_2O.
IV. 0,188 g Substanz gaben 0,444 g CO_2 und 0,105 g H_2O.
V. 0,213 g Substanz gaben 0,512 g CO_2 und 0,118 g H_2O.
VI. 0,190 g Substanz gaben 0,438 g CO_2 und 0,1015 g H_2O.

VII. 0,1918 g Substanz gaben 0,4425 g CO_2 und 0,1025 g H_2O.
VIII. 0,1975 g Substanz gaben 0,4535 g CO_2 und 0,1020 g H_2O.

Die Resultate entsprechen durchaus nicht der Formel $C_{20}H_{22}O_6$, welche ich für die Physodsäure ermittelte, nähern sich aber der Formel $C_{24}H_{26}O_9$, die ich für die Evernursäure aufstellte. Ich gebe zum Vergleich die Berechnung für beide Formeln:

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_6$:	$C_{24}H_{26}O_9$:
C	67,06	62,85 %
H	6,19	5,71 „.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	64,17	64,17	64,31	64,41	64,34	62,48	62,70	62,69 %
H	5,85	6,15	5,97	6,25	6,08	5,81	5,70	5,91 „.

Die weitere Untersuchung dieser Säureproben ergab, daß I—IV nur Spuren von Evernursäure enthielt, im übrigen aus einer neuen Säure bestand, wofür nun der Name Physodylsäure gebraucht werden soll. Dagegen bestand Probe V, also die aus der Wildbader *ceratea* erhaltene Säure, zu etwa $^1/_3$ aus Evernursäure und $^2/_3$ Physodylsäure, während die Proben VI—VIII fast ganz aus Evernursäure bestanden.

Die Siedepunktsbestimmung von I—IV ergab für Acetonlösung $M = 426$, während bei der Titration mit $^1/_{10}$ n-Kalilösung $M = 431$ gefunden wurde. Hieraus folgt für die Physodylsäure die Formel $C_{23}H_{26}O_8$, wofür sich $M = 430$ berechnet und welche

	verlangt:	gefunden:			
C	64,15	64,17	64,17	64,31	64,41 %
H	6,09	5,85	6,15	5,97	6,25 „.

Die Physodylsäure bildet kleine weiße, bei 192° schmelzende Nadeln; sie löst sich leicht in Äther, Aceton und Alkohol, leicht auch in heißem Eisessig, sehr wenig dagegen in kochendem Benzol und Chloroform, nicht in Benzin. Kalter Eisessig löst die Säure nicht unerheblich, woraus sie durch Wasser gefällt wird. Die Physodylsäure ist zunächst geschmacklos; erst beim längeren Kauen macht sich ein eigentümlicher, jedoch nicht bitterer Geschmack bemerkbar. Ihre alkoholische Lösung rötet blaues Lackmuspapier und gibt mit wenig Eisenchlorid

eine blaugrüne Färbung, mit wenig Chlorkalklösung zunächst keine Färbung; erst bei weiterem Zufügen von Chlorkalklösung erfolgt wegen dessen Gehalt an Kalkhydrat schließlich Braunfärbung. In Kali- oder Natronlauge, sowie in Ammoniak löst sich die Säure zwar farblos, allein fast sofort tritt Gelbfärbung der Lösung ein, die sich mehr und mehr verdunkelt und schließlich rotbraun wird. Diese Verfärbung hängt bezüglich ihrer Raschheit von dem Überschuß an Alkali ab. In Sodalösung löst sich diese Säure ebenfalls farblos, allein diese wird schon nach wenigen Minuten gelb und dann rotbraun. Ähnlich verhält sich diese Säure zu Kalium- oder Natriumbicarbonatlösung, jedoch tritt hier die Färbung der Lösung noch langsamer ein als wie bei Sodalösung.

Die mit Kaliumhydroxyd in acetonischer Lösung neutralisierte Säure scheidet beim Verdunsten eine rötliche, gelatinöse Masse ab, in welcher ganz vereinzelt einige weiße Schüppchen eingelagert waren, die offenbar evernursaures Kalium sind. Eine Trennung dieser Kristalle führte nicht zum Ziele. Wasser löste diese Masse und erzeugte Kochsalz in der Lösung harzige Fällung, welche sich auf Zusatz von Wasser wieder löste. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Säure farblos; nach wenigen Stunden wird aber diese Lösung gelblich. Von Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. = 1,7) wird die Physodylsäure beim Erhitzen ohne Entwicklung von Jodalkyl zersetzt.

Das Kaliumsalz wird beim Verdunsten der acetonischen Lösung als roter amorpher Rückstand erhalten, der beim Zumischen von etwas Wasser gallertartig aufquillt und bei noch mehr Wasser sich darin löst. Die Lösung gibt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und Bleiacetatlösung flockige Niederschläge.

Beim Kochen der Physodylsäure mit der in Wasser gelösten vierfachen Menge Barythydrat unter Luftabschluß bildete sich Baryumcarbonat, das aber mit basischem zusammengeschmolzenem Baryumphysodylat gemengt war, welches selbst bei stundenlang dauerndem Erhitzen nicht ganz zersetzt wurde. Um nun das Baryumsalz in möglichst leicht löslicher Form zu erhalten, wurde die Säure in einem kleinen Überschuß von Ammoniak gelöst und hierzu die in Wasser gelöste vierfache Menge Barythydrat gebracht, wobei ein grauweißer flockiger

Niederschlag entstand. Sodann wurde die Temperatur ganz allmählich bis zum Kochen der Lösung gesteigert; allein auch hier ließ sich ein Zusammenbacken des Barytsalzes nicht ganz vermeiden.

0,434 g Physodylsäure, in dieser Art behandelt, gaben 0,255 g SO_4Ba = 58,7 %. Dieses Resultat nähert sich sehr der Berechnung nach der Gleichung $C_{23}H_{26}O_8 = C_{22}H_{26}O_6 + CO_2$, welche 54,8 % SO_4Ba verlangt.

Die basische Lösung wurde hierauf mit Salzsäure übersättigt, wobei sich dieselbe milchig trübte, und mit Äther ausgeschüttelt, der beim Verdunsten einen bräunlichen Firnis zurückließ, der auf Glasplatten zur spröden Masse austrocknete, die sich zu einem schwach bräunlichen Pulver zerreiben ließ. Diese Substanz konnte nicht in kristallisierter Form erhalten werden; dieselbe löste sich mit bräunlicher Farbe in Alkohol und gab in dieser neutral reagierenden Lösung mit wenig Eisenchlorid eine violette, mit wenig Chlorkalklösung eine dunkelrote Färbung, welche letztere auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung verblaßte. In heißem Benzol löst sich diese Substanz gut und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder amorph ab. In Äther, Aceton, Alkohol und Eisessig löst sich diese Substanz sehr leicht.

0,1985 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,496 g CO_2 und 0,126 g H_2O, entsprechend der Formel $C_{22}H_{26}O_6$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	68,36	68,14 %
H	6,78	7,10 „ .

Diese Substanz nenne ich Physodol; dasselbe löst sich leicht in Natronlauge oder Ammoniak und gibt letztere Lösung mit Barytwasser oder Chlorbaryum keinen Niederschlag. Es schmilzt über 120°; jedoch ließ sich sein Schmelzpunkt nicht näher bestimmen.

Wird die Physodylsäure mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang auf 80°—90° erhitzt und die Lösung dann auf einem Uhrglase bei mäßiger Temperatur an der Luft verdunstet, so hinterbleibt meist ein glasiger Rückstand, welcher auf Zusatz von wenig Eisessig rasch kristallisiert. Diese Kristalle wurden aus mäßig starker heißer Essigsäure umgelöst und bildeten dann kleine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 158°.

0,2003 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4785 g CO_2 und 0,110 g H_2O.

Diese Substanz ist nun nichts anderes als Diacetylphysodsäure, der also nicht die früher dafür aufgestellte Formel $C_{20}H_{22}(C_2H_3O)_2O_6$, sondern nur die Formel $C_{23}H_{22}(C_2H_3O)_2O_7$ zukommen kann.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}(C_2H_3O)_2O_6$:	Berechnet für $C_{23}H_{22}(C_2H_3O)_2O_7$:	Gefunden:
C	65,15	65,29	65,15 %
H	5,88	5,68	6,14 „ .

Es wurde nun dieses Acetylderivat verseift, in der Art, daß 1 Mol. Substanz mit 3 Mol. KOH (in Form von $^1/_{10}$ n-Lauge) zehn Minuten lang am Rückflußkühler gekocht wurde; hieraus wurde die verseifte Säure in bekannter Weise dargestellt. Diese Säure schmolz bei 192° und zeigte vollkommen die Eigenschaften der aus der Görzer Flechte erhaltenen Säure mit Ausnahme, daß bei der Neutralisation derselben mit $^1/_{10}$ n-Kalilösung und Verdunstung dieser Lösung keine Spur von weißen Schüppchen (evernursaures Kalium) erhalten wurde.

0,0681 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,1592 g CO_2 und 0,0385 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}O_7$:	Berechnet für $C_{23}H_{26}O_8$:	Gefunden:
C	63,79	64,15	63,75 %
H	6,43	6,09	6,32 „ .

Dieses Resultat stimmt zwar befriedigend zu beiden Formeln, allein es ist doch die letztere der andern vorzuziehen, weil die Sättigungskapazität der Säure, wie oben angeführt, nur die Formel $C_{23}H_{26}O_8$ zuläßt. Somit ist die Physodsäure nicht, wie ich früher annahm, nach $C_{20}H_{22}O_6$ zusammengesetzt, sondern nach $C_{23}H_{24}O_7$; sie ist das Anhydrid der Physodylsäure.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_6$:	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_7$:	Früher gefunden:	
C	67,00	66,95	66,66	66,85 %
H	6,18	5,87	6,19	6,56 „ .

Der Umstand, daß die Physodsäure ein Anhydrid ist, dürfte wohl auch die Ursache davon gewesen sein, daß damals die Titration dieser Substanz mit Kalilauge ganz unbefriedigende Resultate ergab.

Bei der Acetylierung der Physodylsäure entsteht übrigens noch ein zweites Derivat, welches in der Mutterlauge der Diacetylphysodsäure gelöst bleibt. Dieses letztere Derivat bildet

sich namentlich, wenn die Physodylsäure mit einer größeren Menge Essigsäureanhydrid als der doppelten versetzt wird oder wenn das Erhitzen längere Zeit als zwei Stunden anhält. Dieses Derivat löst sich sehr leicht in mäßig konzentrierter Essigsäure und bleibt beim Verdunsten dieser Lösung als ein glasiger Rückstand zurück, welcher vollkommen ausgetrocknet bei 74° schmilzt, sich leicht in Alkohol löst und in dieser Lösung mit wenig Eisenchlorid keine Färbung gibt.

0,204 g geschmolzene Substanz gaben 0,4795 g CO_2 und 0,107 g H_2O.

0,2165 g geschmolzene Substanz von einer anderen Bereitung gaben 0,5105 g CO_2 und 0,115 g H_2O.

Hiernach ist diese Substanz als Triacetylphysodsäure anzusprechen.

	Berechnet für $C_{22}H_{21}(C_2H_3O)_3O_7$:	Gefunden:	
C	64,65	64,13	64,80 %
H	5,61	5,87	5,94 „.

Diese Substanz entsteht somit aus der Physodylsäure nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{24}O_8 + 3C_4H_6O_3 = C_{22}H_{21}(C_2H_3O)_3O_7 + 3C_2H_4O_2 + H_2O.$$

Wenn die Physodylsäure mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und diese Lösung bei etwa 30° verdunstet wird, so färbt sich die Lösung bald braunrot, indem die Säure zum Teil in ihre amorphe Form übergeht. Am besten eignet sich zur Trennung der beiden Säuren verdünnte Essigsäure, in welcher sich die amorphe Physodylsäure leicht löst, die kristallisierte Säure dagegen sehr schwer. Die amorphe Säure hinterbleibt beim Verdunsten der essigsauren Lösung als ein brauner Rückstand, welcher vollkommen ausgetrocknet, sich zu einem braunen Pulver zerreiben läßt, das sich mit bräunlicher Farbe leicht in Natron- oder Kalilauge, sowie in Ammoniak löst; daraus wird die Säure durch Salzsäure als ein gelatinöser, nur weniger gefärbter Niederschlag gefällt. Beim Kochen mit der vierfachen Menge Barythydrat, in Wasser gelöst, entsteht Baryumcarbonat und ein amorpher Körper, der Physodol zu sein scheint, während bei der Behandlung mit der zweifachen Menge Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang bei 80°—90° und Verdunsten dieser Lösung ein bräunlicher Rückstand erhalten wird, welcher ebenfalls unfähig ist zu kristallisieren.

0,189 g Substanz, bei 100° getrocknet, wobei das Pulver stark zusammenbackte, gaben 0,491 g CO_2 und 0,1075 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}O_8$:	Gefunden:
C	64,15	63,63 %
H	6,09	6,35 „ .

Diese Säure hat somit die gleiche Zusammensetzung wie die Physodylsäure. Wie diese, so gibt auch die amorphe Säure in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

Was nun die Säure F (Probe V) aus der Wildbader *ceratea* betrifft, so gab diese einesteils bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd in reichlicher Menge evernursaures Kalium und andernteils bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ebenso Diacetylphysodsäure. Bei der Neutralisation dieser Säure mit Kaliumhydroxyd wurde $M = 444$ gefunden, was anzudeuten scheint, daß diese Säure neben Physodylsäure noch deren Anhydrid, also Physodsäure, enthielt.

Dagegen war in den Proben VI—VIII Physodylsäure nicht mit Sicherheit nachzuweisen, insofern dieselben bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid eine greifbare Menge Diacethylphysodsäure nicht gewinnen ließen. Um so reichlicher war bei der Behandlung der Säure mit Kaliumhydroxyd die Bildung von evernursaurem Kalium, die über 80 % der angewandten Menge Säure betrug. Dieses Salz wurde, nachdem es mit kaltem Wasser gut ausgewaschen war, mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure mit Äther aufgenommen, welcher dieselbe bei der Destillation als einen weißen kristallinischen Rückstand zurückließ. Durch einmaliges Umkristallisieren dieser Säure aus heißem Eisessig wurde dieselbe sofort rein erhalten.

0,226 g Substanz gaben 0,522 g CO_2 und 0,120 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{26}O_9$:	Gefunden:
C	62,85	62,99 %
H	5,71	5,94 „ .

In meiner zweiten Mitteilung über die Evernursäure[1]) habe ich angeführt, daß diese Säure entgegen meiner früheren Angabe sich „ziemlich leicht in Benzol löst". Ich bemerke dazu,

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 20.

daß die vorliegende Säure auch in heißem Benzol schwer löslich ist und daß daher die entgegengesetzte frühere Beobachtung wohl darauf beruht, daß aus Versehen ein ätherhaltiges Benzol, welches ich zu anderen Zwecken zu verwenden pflegte, in Anwendung kam. Den Schmelzpunkt der Evernursäure, den ich früher bei 191°—192° fand, beobachtete ich jetzt bei 200°, bei welcher Temperatur schwaches Schäumen der Schmelze stattfand.

Das Kaliumsalz der Evernursäure, welches am besten durch Neutralisation der Säure in acetonischer Lösung mit $^1/_5$—$^1/_{10}$-n-Kalilösung und Verdunsten dieser Lösung erhalten wird, scheidet sich dabei fein kristallinisch aus. Dasselbe besteht aus mikroskopisch kleinen Schüppchen, vermag aber auch in sehr kleinen Prismen zu kristallisieren. In Alkohol oder Aceton löst es sich leicht, sehr wenig in kaltem, leicht (jedoch unter partieller Zersetzung) in heißem Wasser. Es besitzt die früher schon dafür aufgestellte Formel $C_{24}H_{25}O_9K + 2H_2O$.

0,2665 g lufttrockne Substanz gaben bei 110° 0,0185 g H_2O und beim Verbrennen usw. 0,0445 g SO_4K_2.

	Berechnet:	Gefunden:
K	7,85	7,49 %
$2H_2O$	6,77	6,94 „ .

Wird das bei 110° getrocknete Kaliumsalz mit der in Wasser gelösten vierfachen Menge Barythydrat gekocht, so zersetzt sich die Säure in Kohlensäure und Evernurol: $C_{24}H_{26}O_9 = CO_2 + C_{23}H_{26}O_7$.

Dementsprechend wurden aus 0,548 g bei 110° getrocknetem Kaliumsalz 0,2575 g SO_4Ba = 47,0 % (berechnet 46,9 %) erhalten. Das zweite Zersetzungsprodukt, das Evernurol, kristallisiert sehr leicht aus Essigsäure und verweise ich bezüglich seiner sonstigen Eigenschaften auf das früher[1]) dafür angegebene.

Wird ferner die Evernursäure mit der zweifachen Menge Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang auf 80°—90° erhitzt und dann die Lösung in einem flachen Gefäß verdunstet, so hinterbleibt ein farbloser durchscheinender Firnis, der sich leicht in Äther löst. Diese Lösung wurde zur Entfernung

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 22

eines etwaigen Rückhalts von Essigsäure mit wenig Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, dann die Ätherlösung wieder verdunstet und so abermals ein solcher Firnis erhalten, der sich bei gelinder Temperatur gut austrocknen ließ und nun beim Zerreiben ein weißes, bei 66°—68° schmelzendes, in Äther und Alkohol leicht lösliches Pulver gab.

0,2555 g, bei 100° getroeknet, gaben 0,505 g CO_2 und 0,1135 g H_2O.
0,1530 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,345 g CO_2 und 0,0835 g H_2O.

Diese Substanz ist somit Triacetylevernursäure.

	Berechnet für $C_{24}H_{28}(C_2H_3O)_3O_9$:	Gefunden:	
C	61,61	61,07	61,14 %
H	5,37	5,64	6,10 „.

Bei der Untersuchung der obengenannten Materialien wurde außer auf das Vorkommen von Physodsäure in denselben noch auf das der Furevernsäure gefahndet, diese Säure aber nicht beobachtet. Wahrscheinlich stammte daher früher diese Säure aus der Flechte von Wunsiedel, welche sich schon äußerlich von den betreffenden Proben anderer Herkunft wesentlich unterschied, während die daraus erhaltenen Rohsäuren keinen Unterschied erkennen ließen und deshalb zusammen verarbeitet wurden. Übrigens sei nachträglich noch angeführt, daß sich der Äther bei der Extraktion der Wunsiedler Flechte erheblich rot färbte, während derselbe bei anderem Material grünlich gefärbt wurde.

Eine Rotfärbung trat auch bei der Ätherlösung ein, welche bei der Extraktion der im Vorjahre bei Wildbad gesammelten Flechte resultierte, aus welcher die Säure Nr. VII erhalten wurde. Die Rohsäure gab hier beim Kochen mit Benzol eine schön rot gefärbte Lösung, welche beim Erkalten, namentlich aber beim freiwilligen Verdunsten Aggregate von Kristallen abschied, die in Form und Farbe der Furfuracinsäure von Zopf[1]) entsprachen. Diese Substanz löste sich mit roter Farbe gut in Äther, jedoch wurde diese Lösung durch sukzessive Behandlung mit Tierkohle farblos, und gab nun bei der Destillation einen weißen kristallinischen Rückstand, der in verdünnter Essigsäure gelöst, daraus in Form von kleinen weißen kugligen Aggregaten sich abschied, die bei

[1]) Beihefte zum Botanischen Centralblatt 14, 99.

118° schmelzen. Diese Substanz ist eine Säure, denn ihre alkoholische Lösung reagiert sauer, während die Substanz selbst sich in Kali- oder Natronlauge, in Ammoniak oder Sodalösung (in letzterem Falle unter Entwickelung von Kohlensäure) löst und daraus durch Salzsäure unverändert wieder abgeschieden wird. Diese Säure verhält sich zu Eisenchlorid und Chlorkalklösung der Furevernsäure gleich, d. h. sie gibt wie diese in alkoholischer Lösung weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung irgend welche Färbung. Leider wurde diese Säure, welche ich Fureverninsäure nenne, in so geringer Menge erhalten, daß ich mich darüber vorerst nur auf diese wenigen Angaben beschränken muß.

Aus den obigen Versuchen ergibt sich, daß der rote Farbstoff, den die typische Form dieser Flechte bisweilen enthält, sich durch Tierkohle beseitigen läßt, und das dürfte ohne Zweifel auch bei der Furfuracinsäure von Zopf der Fall sein.

Parmelia physodes (L.) Ach. *var. vulgaris* Kbr.

Diese Flechte enthält nach meiner früheren Untersuchung[1]) Atranorin, Caprarsäure, Physodsäure (kristallisiert und amorph) und Physol, nach Zopf[2]) Atranorin, Physodalsäure (Caprarsäure) und Physodalin (Physodsäure).

Die vorstehende Untersuchung der *Evernia furfuracea* bestimmte mich, die ätherleichtlösliche kristallisierbare Säure dieser Parmelie, die also nach früherem Physodsäure sein sollte, von neuem darzustellen und zu untersuchen. Die Flechte wurde zu diesem Zwecke in dem Walde auf der Hohenwarte bei Feuerbach, wo auch das frühere Material aufgenommen worden war, von neuem gesammelt, und zwar im Sommer 1905 (I) und im November 1906 und Februar 1907 (II) an der gleichen Stelle und auf gleichem Substrat (Fichten).

Die Proben I wurden nach dem Verfahren 1 und 2 (Seite 11, 12), die Proben II nach dem Verfahren 2 behandelt. Letzteres Verfahren ergab für diese Flechte einen Gehalt von 3,5 % ätherleichtlöslicher Säure. Die Säure aus I schmolz

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 414.
[2]) Ann. Chem. 295, 300.

bei 192°, die von II bei 192°—194°. Letztere ergab bei der Titration für *M* 450—453. Die Substanz wurde vor der Analyse bei 100° getrocknet, wobei jedoch für die lufttrockne oder exsikkatortrockne Substanz kein Verlust stattfand.

I. 0,209 g, nach 1 dargestellt, gaben 0,491 g CO_2 und 0,115 g H_2O.
0,2185 g, nach 2 dargestellt, jedoch einmal aus Eisessig unter Zufügen von heißem Wasser umkristallisiert, gaben 0,5035 g CO_2 und 0,113 g H_2O.
0,2055 g desgleichen, aus Eisessig ohne Zufügen von Wasser umkristallisiert (2′), gaben 0,484 g CO_2 und 0,1145 g H_2O.

II. 0,2300 g, einmal aus Eisessig kristallisiert, gaben 0,527 g CO_2 und 0,1195 g H_2O.
0,2155 g, noch einmal aus Eisessig kristallisiert (2), gaben 0,4955 g CO_2 und 0,110 g H_2O.
0,2125 g Substanz, aus der Mutterlauge der vorigen Substanz erhalten, dann noch aus Eisessig kristallisiert (2′), gaben 0,4885 g CO_2 und 0,113 g H_2O.

	Berechnet für Physodsäure, $C_{20}H_{22}O_8$:	Physodylsäure, $C_{23}H_{26}O_8$:	Evernursäure, $C_{24}H_{26}O_9$:
C	67,00	64,15	62,85 %
H	6,18	6,09	5,71 „ .

	Gefunden: I_1	I_2	I_2'	II_1	II_2	II_2'
C	64,07	62,84	64,23	62,48	62,70	62,69 %
H	6,15	5,78	6,23	5,81	5,70	5,95 „ .

Die nähere Untersuchung dieser Proben ergab nun, daß I_1 und I_2 ein Gemenge von Evernursäure und Physodylsäure in dem Verhältnis von rund 1:2 war, II dagegen im wesentlichen aus Evernursäure bestand. Bei I_2 handelte es sich nur um eine Orientierungsanalyse, und war es leider nicht mehr möglich, nachzuweisen, ob diese Substanz ebenfalls im wesentlichen aus Evernursäure bestand, oder ob die Differenz in den betreffenden Resultaten auf einer anderen Ursache beruhe.

Proben I_1 und I_2 gaben bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid reichliche Mengen von Diacetylphysodsäure, andererseits bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd in acetonischer Lösung 42 % evernursaures Kalium; bei II wurde keine Diacetylphysodsäure erhalten, dagegen über 80 % evernursaures Kalium. Physodsäure wurde also, direkt wenigstens, nicht er-

halten. Die Beziehungen dieser drei Substanzen ergeben sich vielleicht aus den folgenden Schemata:

$$\underset{\text{Evernursäure}}{C_{24}H_{16}O_9} = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Physodsäure.}}{C_{23}H_{24}O_7}$$

$$\underset{\text{Evernursäure}}{C_{24}H_{26}O_5} + H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Physodylsäure.}}{C_{23}H_{26}O_6}$$

$$\underset{\text{Physodylsäure}}{C_{23}H_{26}O_6} - H_2O = \underset{\text{Physodsäure.}}{C_{23}H_{24}O_7}$$

Ich bemerke noch, daß die obige Flechte große Mengen Caprarsäure enthielt, dagegen nur Spuren Atranorin. Physol konnte nicht beobachtet werden.

In Anbetracht dieser Differenzen beabsichtige ich die Untersuchung dieser Flechte fortzusetzen.

Menegazzia pertusa (Mass.)
= *Parmelia pertusa* (Schrank.)

Diese Flechte wurde von Zopf wiederholt untersucht; zuerst[1]) fand er in derselben Atranorin und einen aus Chloroform sich abscheidenden fein kristallinischen weißen Körper, den er später[2]) als Physodalsäure (Caprarsäure) ansprach und dem er dann noch einen ätherlöslichen Körper, das Physodalin (Physodsäure) zugesellte, so daß nun diese Untersuchungen nach Zopf dasselbe Resultat gegeben hätten, wie die der *Parmelia physodes var. vulgaris*[3]), mit welcher Flechte diese Flechte große Ähnlichkeit hat.

Die zu folgender Untersuchung dienende Flechte wurde bei Wildbad auf Tannen und Fichten gesammelt und die Extraktion des Materials am Rückflußkühler mit Äther vorgenommen. Es schied sich hierbei eine weiße fein kristallinische Masse A in geringer Menge ab, welche von der Ätherlösung getrennt wurde. Letztere wurde sodann mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat wiederholt gewaschen, die sich erstmals gelblichbraun färbte, dann aber farblos blieb. Die Ätherlösung gab nun bei Destillation einen reichlichen strahlig kristallinischen Rückstand, der nach dem Befeuchten mit Alkohol den gelblichgrünen Farbstoff, welcher die Farbe dieses

[1]) Ann. Chem. 288, 70. [2]) Ann. Chem. 300, 348.
[3]) Ann. Chem. 295, 286.

Rückstandes bedingte, an diesen abgab, während der nunmehrige Rückstand farblos war. Letzterer wurde in heißem Alkohol gelöst, aus welchem sich zunächst ein fein kristallinischer Körper, der mit A identisch war, abschied, dann in reichlicher Menge Atranorin, das bei 187° schmolz und an seinen Reaktionen leicht erkannt wurde. Was dann den fein kristallinischen Körper A betrifft, so löst sich derselbe nicht in Kaliumbicarbonatlösung und unterscheidet sich dadurch deutlich von der Caprarsäure. Seine Menge war übrigens so gering, daß nur dieses eine Verhalten ermittelt werden konnte.

Was dann die Kaliumbicarbonatlösung betrifft, welche also die vorhandene Flechtensäure enthalten würde, so gab diese Lösung beim Übersättigen mit Salzsäure eine geringe Fällung, welche mit Äther aufgenommen wurde, der die Substanz als einen wenig gefärbten amorphen durchscheinenden Rückstand zurückließ. Es gelang nicht, aus diesem Rückstand etwas Kristallisierbares zu gewinnen. Dieser Rückstand löste sich sehr leicht in Äther, Alkohol oder Eisessig, nicht in kaltem, etwas in heißem Benzol. Die alkoholische Lösung reagierte deutlich sauer und gab mit wenig Eisenchlorid eine violette Färbung, mit Chlorkalklösung eine gelbliche Färbung.

Aus meiner Untersuchung folgt, daß diese Flechte reichliche Mengen Atranorin enthält, ferner einen weißen fein kristallinischen, anscheinend indifferenten Körper und eine amorphe Säure, beide letzteren in nur geringer Menge, dagegen keine Caprarsäure und keine Physodsäure.

Daß übrigens der kristallisierbare, bei 198° schmelzende Körper, den Zopf in seiner zweiten Mitteilung über diesen Gegenstand erwähnt, nicht Physodsäure sein konnte, geht schon aus dessen Angabe hervor, daß fraglicher Körper in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine violette Färbung gab; eine solche Farbenreaktion zeigt die Physodsäure nicht. Offenbar lag in diesem Körper die Farinacinsäure[1]) vor, welche der Physodsäure sehr ähnlich ist, aber mit Eisenchlorid eine violette Färbung zeigt. Wahrscheinlich ist die von mir beobachtete Säure nichts anderes als amorphe Farinacinsäure.

---

[1]) Ann. Chem. 352, 44.

In einer späteren Mitteilung gedenke ich auf diesen Punkt zurückzukommen.

Cladina destricta. Nyl.

Aus fraglicher Flechte erhielt Zopf[1]) l-Usninsäure, sowie Spuren einer von Coccellsäure (nicht Roccellsäure, wie es infolge Druckfehlers in meiner Mitteilung[2]) heißt) verschiedene Säure und sehr geringe Mengen eines indigoblauen Körpers, den er Destrictinsäure nannte. Dagegen ergab meine Untersuchung der gleichen Flechte außer l-Usninsäure einen nicht unbedeutenden Gehalt an Squamatsäure, sowie ca. 0,05% eines indifferenten, Cladestin genannten Körpers und fast ebensoviel eines Pigmentes. Letzterer Stoff war verschieden von der „Destrictinsäure" von Zopf; jedoch wurde gelegentlich bemerkt, daß derselbe fähig ist, eine indigoblaue Verbindung zu bilden, wenn er mit sehr kleinen Mengen Natriumhydroxyd in Berührung kommt. Wenn nun auch die Darstellung der „Destrictinsäure" in greifbarer Menge nicht gelang, weil die Bedingungen, unter welchen dieser indigoblaue Körper für sich erhalten werden konnte, nicht sofort erkannt werden konnten, so schreibt Zopf[3]) diesen Mißerfolg doch einem Mißverständnis seiner Angaben zu, da ich nicht die Vorschrift zur Darstellung der „Destrictinsäure", die er zu Anfang seiner Mitteilung gab, benutzt hätte, sondern die spätere Angabe einer Eigenschaft derselben, welche Angabe wie folgt lautet:

„Wird die ätherische Lösung (der Destrictinsäure) im Scheidetrichter mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbicarbonat geschüttelt, so entsteht ein etwa weinrotes Salz, das sich, da es in dem Alkali (soll heißen Natriumbicarbonat) schwer löslich ist, auf der Grenze zwischen beiden Flüssigkeiten ansammelt. Es löst sich in Wasser. Fügt man der Lösung überschüssige Salzsäure zu, so fällt die Destrictinsäure mit violetter Farbe aus."

Zopf wiederholt in seiner Entgegnung wörtlich diese Angabe, und hält somit die Richtigkeit derselben aufrecht, während

---

[1]) Ann. Chem. 327, 335.
[2]) Dies. Journ. [2] 70, 450.
[3]) Ann. Chem. 346, 104.

diese Angabe nicht zutrifft, da die so erhaltene organische Säure keine „Destrictinsäure“ ist. Als ich in die betreffende Untersuchung eintrat, konnte ich natürlich dies nicht wissen und so erklärt sich der angebliche Mißerfolg.

Die Darstellung der „Destrictinsäure“ bewirkte Zopf in der Weise, daß er je 50 g Flechte mit 1 l Äther eine Stunde lang kochen ließ, dann die Lösung durch Destillation konzentrierte, die sich abscheidende Usninsäure beseitigte und die restierende Mutterlauge schließlich auf ein paar Tropfen verdunsten ließ, wobei sich eine kleine Menge „Destrictinsäure“ abschied. Die Hauptmenge der „Destrictinsäure“ erhielt Zopf bei der Wiederholung dieser Extraktion, wobei sie sich bei der Konzentration der Lösung auf ein $^1/_4$ l abschied. Warum sich nun die „Destrictinsäure“ das erste Mal erst bei der Konzentration der Lösung bis auf ein paar Tropfen abschied, im andern Falle aber schon, nachdem die Konzentration der Lösung auf $^1/_4$ l erfolgte, ist unverständlich; man sollte meinen, wenn die erstere Angabe richtig wäre, daß dann im zweiten Falle die fragliche Saure in $^1/_4$ l Äther vollständig gelöst bliebe.

Und nun meine Versuche. Auch hier wurden je 50 g Flechte genommen, die mit $^1/_4$ l reinem Äther am Rückflußkühler extrahiert wurden und zwar in der Art, daß das zu extrahierende Material einer Temperatur von 30°—33° ausgesetzt war, während 12 Stunden lang Äther tropfenweise auf dieses floß. Im Ganzen gingen über je 50 g Flechte 3—3,5 l Äther und war dann dieselbe vollständig extrahiert. Die gesuchte Säure mußte daher in den Rezipienten übergegangen sein. Gleichwohl schied sich aus der im Rezipienten enthaltenen stahlgrünen (nicht stahlblauen, wie Zopf abändert) Lösung nicht die geringste Menge der fraglichen Säure ab und selbst dann nicht, als diese Lösung bis auf etwa 100 ccm konzentriert worden war. Der Grund für dieses Ausbleiben der gesuchten Ausscheidung dürfte doch nur in der vorhandenen großen Menge l-Usninsäure zu suchen sein, die solange als dieselbe gelöst war, zersetzend auf die „Destrictinsäure“ einwirkte; letztere konnte sich erst dann wieder, zum Teil wenigstens, bilden, nachdem die l-Usninsäure tunlichst beseitigt war. Daraus erklärt sich auch, daß Zopf bei der ersten Extraktion

die „Destrictinsäure“ erst nach der hauptsächlichsten Beseitigung der l-Usninsäure wahrnahm, während er sie bei der zweiten Extraktion, bei welcher diese Säure nur in Spuren vorhanden war, sogleich erhalten konnte.

Als ich in meinen Versuchen die l-Usninsäure abfiltrierte, war dieselbe frei von einem blauen Körper und auch in der Lösung war kein solcher suspendiert. Gleichwohl wurde das Filter, das aus gewöhnlichem aschehaltigem Papier bestand, auf beiden Seiten bläulich gefärbt und ebenso zeigte sich, daß sich in einem Glasgefäß, welches durch einen Sprühregen mit sehr verdünnter Natronlauge befeuchtet war, ein indigoblauer Beschlag auf dem Glase bildete. Letzterer Beschlag resp. diese Bläuung verschwand sogleich, als dieses Glas mit verdünnter Salzsäure in der Art befeuchtet wurde, daß blaues Lakmuspapier danach an diesen Stellen sich rötete. Daraus würde im letzteren Falle folgen, daß der indigoblaue Körper eine Natriumverbindung ist und da sich weiterhin Kalilauge zu dem Pigment gleich verhält wie Natronlauge und der fragliche indigoblaue Körper im Wesen mit dem von Zopf beobachteten Körper übereinstimmt, daß letzterer oder die „Destrictinsäure“ nicht eine Säure ist, sondern eine Alkaliverbindung des Pigments, das ich erhielt und ebenso Zopf, als er den indigoblauen Körper in Äther löste, diese Lösung mit Natriumbicarbonatlösung wusch und letztere Lösung sodann mit Salzsäure ausfällte. Allerdings scheint sich das Pigment bei diesem Prozeß mehr oder weniger zu verändern; wenigstens gelang mir mit dem so erhaltenen Pigment die Darstellung des indigoblauen Körpers höchst unvollkommen. Zwar wurden bei der Verdunstung der betreffenden Chloroformlösung einige blaue Sphärokristalle erhalten, welche auch die „Destrictinsäure“ bilden soll und nach Zopf ihr eigentümlich wären, allein die von mir beobachteten Kristalle gaben ihre blaue Farbe zum großen Teil an Alkohol ab, sie waren also eine lose Verbindung vom Pigment mit einer nicht näher gekannten Substanz. Vielleicht war diese Substanz nichts anderes als Squamatsäure, die unter den gegebenen Verhältnissen sich etwa in Sphärokristallen abscheidet, während, wenn sie völlig rein ist, die von Zopf früher abgebildeten Formen bildet. Daß die Trennung der Squamatsäure von dem Pigment nach dem ein-

geschlagenen Verfahren keine vollständige sein konnte, liegt auf der Hand.

Wo nun in der Untersuchung von Zopf die Squamatsäure — und das Gleiche trifft für das Cladestin zu — geblieben ist, läßt sich dessen Mitteilung nicht entnehmen; es beruht daher meinerseits auch auf einem Versehen, daß ich behauptete, die Squamatsäure möchte in der „Districtinsäure" mehr oder weniger Unterkunft gefunden. Zu dieser Behauptung gab die von Zopf zuletzt angegebene Darstellung der fraglichen Säure Veranlassung, welche Angabe sich, wie jetzt Zopf ausdrücklich hervorhebt, nur auf eine Eigenschaft derselben beziehen soll. Daß die aus der in Rede stehenden Flechte in weißen Kristallen erhältliche Säure tatsächlich Squamatsäure war, ergab sich aus der sorgfältigen Vergleichung derselben mit der originalen Squamatsäure; dementsprechend bildete auch diese aus der *Cladina destricta* gewonnene Säure nicht winzige breite, rhombische Blättchen, welche Zopf an seiner betreffenden Substanz beobachtete, sondern derbe Kriställchen, deren Formen mit denen übereinstimmten, welche Zopf wiederholt[1]) von der Spuamatsäure abbildete.

Hieraus dürfte meines Erachtens doch wohl hervorgehen, daß es für Zopf angezeigter gewesen wäre, meine Angaben nachzuprüfen, anstatt dieselben einfach zu verdächtigen

Cladonia rangiferina var. silvatica (L.) Hoffm.
= *Cladina A silvatica* Nyl.

Über diese Flechte habe ich schon 1898[2]) berichtet, sie aber damals nur als *Cladonia rangiferina*, Rentierflechte, bezeichnet, wie sie Linné nannte. Später habe ich das Versäumte nachgeholt.[3]) Die betreffende Untersuchung, zu welcher Material aus mehreren Gegenden Süddeutschlands diente, ergab einen Gehalt der Flechte an d-Usninsäure[4]); diese Flechte war also frei von l- bz. i-Usninsäure, welche Säuren Widman[5]) neben d-Usninsäure in der gleichen Flechte

[1]) Ann. Chem. 324, 73; 352, 33.
[2]) Dies. Journ. [2] 57, 273.
[3]) Dies. Journ. [2] 58, 469.
[4]) Dies. Journ. [2] 62, 324.
[5]) Ann. Chem. 310, 241.

fand, die er in der Nähe von Stockholm sammelte. Zopf[1]) hat nun unlängst mein bezügliches Resultat bestätigt, jedoch ohne davon Notiz zu nehmen; ehrlicherweise hätte er dasselbe nicht ignorieren sollen, zumal als er Widmans Angabe in veränderter, ihm gerade passender Form wiedergab. Wie erwähnt, fand Widman ein Gemenge von Usninsäuren in dieser Flechte. Um nun zu sehen, ob vielleicht die Höhe des Breitengrades ein solches Gemenge bedingte, habe ich fragliche Flechte von einem Standort untersucht, welcher einem höheren Breitegrade entspricht, nämlich vom Cavalljoch (Vorarlberg), also in einer Höhe von ca. 2400 m. Dort wächst diese *Cladonia* in Gesellschaft von zwei l-Usninsäurebildnern, nämlich der *Cetraria cucullata* und *C. nivalis*, von denen ich mich auch überzeugte, daß sie l-Usninsäure enthalten.

2 kg dieser Flechte wurden am Rückflußkühler mit Äther extrahiert und dabei im Rezipienten eine ansehnliche grünlichgelbe Kristallisation A erhalten. Die Ätherlösung wurde nach dem Erkalten von dieser Kristallisation getrennt und nun mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, hierauf die Ätherlösung durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht und so eine reichliche Kristallisation B erhalten. Die Kaliumbicarbonatlösung wurde mit Salzsäure übersättigt und die flockige Ausscheidung in Äther aufgenommen, welcher dann bei seiner Destillation eine Kristallisation C hinterließ.

Die zuerst erhaltenen Kristalle, also A, wurden mit Hilfe der ätherischen Mutterlauge auf ein Filter gebracht und noch mit etwas reinem Äther nachgewaschen. Die Innenwände des Rezipienten, soweit sie von der Extraktionzflüssigkeit bedeckt gewesen waren, zeigten nun einen weißen dichten Beschlag. Kleine Mengen des gleichen Körpers blieben ungelöst, als die Kristalle A in heißem Benzol gelöst wurden. Fraglicher Beschlag ließ sich von der Glaswand mit heißem Wasser gut loslösen, namentlich wenn dem Wasser etwas Kaliumbicarbonat zugefügt worden war. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen an der Luft bildete diese Substanz mikroskopische kleine weiße Schüppchen, welche sich nicht in Sodalösung lösen, sehr schwer in heißem Alkohol, leicht da-

[1]) Ann. Chem. 346, 106.

gegen in heißer Essigsäure, in hoher Temperatur schmelzen und auf dem Platinbleche unter Zurücklassung von Asche sehr schwer verbrennen. Die alkoholische Lösung reagiert neutral; dieselbe gibt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung irgendwelche Färbung. Die Auflösung der Substanz in heißer Essigsäure trübt sich beim Erkalten und scheidet bald gelatinöse Massen ab, welche nach Beseitigung des Lösungsmittels an der Luft zu unansehnlichen dunklen Brocken zusammenschrumpfen, die sich aber gut in heißem Alkohol lösen. Letztere Lösung rötet blaues Lakmuspapier. In dem fraglichen weißen Körper liegt somit das Salz einer Säure vor, die offenbar neu ist. Indes war die Menge dieser Säure, welche erhalten wurde, so gering, und waren deren Eigenschaften der Art, daß ich auf eine weitere Untersuchung dieser Säure verzichte.

Was nun die benzollösliche Masse betrifft, so wurden die aus der Benzollösung beim Erkalten erhaltenen Kristalle aus heißem Eisessig umkristallisiert und bestanden dieselben aus d-Usninsäure. Der Schmelzpunkt dieser Kristalle wurde zu 196° gefunden und bei $c = 2$, $t = 15°$ in Chloroform $[\alpha]_D = +495{,}6°$ ermittelt.

Die gleiche Säure lag in der Fraktion B vor, nur mußte die Säure hier, um sie völlig rein zu erhalten, über ihr Kaliumsalz gereinigt werden.

Was dann die Fraktion C betrifft, so ließen sich in dieser einige Kristalle von Usninsäure erkennen, die in der Hauptsache ungelöst blieben, als diese Masse mit wenig kaltem Äther behandelt wurde. Der Äther wurde sodann verdunstet und der nunmehrige weiße Rückstand mit etwas Chloroform angerührt, welches den noch vorhandenen kleinen Rückhalt von Usninsäure vollends wegnahm. Die in Chloroform ungelöste Substanz wurde hierauf in Äther gelöst und diese Lösung nach ihrer Behandlung mit Tierkohle durch Destillation von Äther befreit, wobei ein farbloses Öl zurückblieb, das beim Erkalten zu einer blendendweißen Kristallmasse erstarrte. Wurde diese Masse in mäßig verdünntem heißen Aceton gelöst, so kristallisierten beim Erkalten und Verdunsten der Lösung mattweiße Nadeln. Diese sind eine neue Säure, welche ich **Silvatsäure** nenne. Die Silvatsäure kristallisiert wasserfrei und zeigt dementsprechend bei 100°, wobei sie schmilzt, keinen Verlust.

I. 0,1665 g, aus Äther erhalten und bei 90° getrocknet, gaben 0,3845 g CO_2 und 0,131 g H_2O.
0,2000 g gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,088 g AgJ.

II. 0,1600 g, aus Aceton kristallisiert und bei 90° getrocknet, gaben 0,3695 g CO_2 und 0,141 g H_2N.
0,211 g, bei 100° getrocknet, gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,098 g AgJ.

Mit bezug auf die weiter unten angeführten Ermittelungen ergibt sich für die Silvatsäure die Formel:

$$C_{21}H_{32}O_7 = C_{18}H_{24}O_5\begin{matrix}\diagup COOCH_3\\ \diagdown COOH\end{matrix}.$$

	Berechnet für $C_{21}H_{32}O_7$:	Gefunden: I.	II.
C	62,64	62,98	62,98 %
H	9,52	9,34	9,86 „
OCH_3	7,71	5,81	5,96 „.

Die Methxoylbestimmung ergab allerdings eine nicht unbedeutende Differenz gegen die Berechnung, allein dieses Minderergebnis dürfte darauf zurückzuführen sein, daß diese Säure eine gewisse Menge Norsilvatsäure präexistierend enthielt. Daraus erklärt sich auch das Resultat der Titration dieser Säure, welche bei Anwendung von 1/10-n-Kalilauge $M = 346$ ergab, während sich nach obiger Formel 402 berechnet.

Die Silvatsäure schmilzt, wenn durch Verdunsten ihrer Ätherlösung erhalten, bei 100°—102°, dagegen aus Aceton kristallisiert, bei 99°—100°. Sie löst sich leicht in Äther, Aceton und Alkohol, kaum in Benzol und Chloroform, nicht in Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert sauer; dieselbe gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird die Säure mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. erhitzt, so bildet sich unter Schäumen Jodmethyl und Norsilvatsäure.

In Kali- oder Natronlauge, in wäßriger Sodalösung oder Kaliumbicarbonatlösung löst sich die Silvatsäure leicht und wird daraus, wenn die Lösungen gut gekühlt sind, durch Salzsäure flockig gefällt. Beim Erhitzen schäumen diese Lösungen, abgesehen von der betreffenden Kohlensäureentwicklung in beiden letzteren Lösungen. Die mit Kalilauge neutralisierte Säure gibt eine Lösung, die beim Verdunsten einen undeutlich kristallisierten Rückstand zurückläßt. Einmal wurden übrigens beim Betupfen dieses Rückstandes mit Wasser an einigen Stellen strahlige

Kristallisationen erzielt, die wohl durch einen besonderen Kristallwassergehalt bedingt waren. Das silvatsaure Kalium löst sich leicht in Wasser und Alkohol; seine wäßrige Lösung gibt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium weiße flockige Niederschläge, welche in kaltem Wasser nahezu unlöslich sind.

Die Norsilvatsäure wird, wie oben erwähnt, bei der Behandlung der Silvatsäure mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. erhalten. Die fragliche Säure bildet auf der Jodwasserstoffsäure zunächst eine geschmolzene Schicht, welche beim Erkalten rasch erstarrt. Die Jodwasserstoffsäure wird dann durch Filtration und Abspülen der Masse mit kaltem Wasser beseitigt, die Norsilvatsäure in Äther aufgenommen und diese Lösung zur Entfernung von etwas Jod mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbisulfit gewaschen. Die Ätherlösung wird sodann durch Destillation vom Äther befreit, wobei die Norsilvatsäure als weiße kristallinische Masse erhalten wird, welche durch Umlösen aus verdünntem heißen Aceton zu reinigen ist.

Die Norsilvatsäure kristallisiert wasserfrei und gibt dementsprechend bei 100° keinen Verlust.

0,1775 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,4025 g CO_2 und 0,1515 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{36}O_7$:	Gefunden:
C	61,81	61,84 %
H	9,38	9,48 „ .

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode ergaben für 10,57 g Aceton und 0,125 g Substanz eine Temperaturerhöhung von 0,052°, für 0,268 g Substanz eine solche von 0,12°, woraus im ersteren Falle $M = 379$, im anderen $M = 353$ sich ergibt, während sich für obige Formel $M = 388$ berechnet. Andererseits ergab die Titration mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge $M = 196{,}2$, woraus folgt, daß die Norsilvatsäure zweibasisch ist, also 2COOH-Gruppen enthält.

Die Norsilvatsäure bildet ein weißes kristallinisches Pulver, das bei 109° schmilzt und sich leicht in Äther, Alkohol und Aceton löst, ziemlich gut auch in Benzol, namentlich beim Erwärmen, kaum dagegen in Chloroform, nicht in Wasser. Sie besitzt einen schwachen eigentümlichen, jedoch nicht bitteren Geschmack. Ihre alkoholische Lösung reagiert deutlich sauer, gibt aber mit Eisenchlorid keinerlei Färbung. Diese Säure löst sich leicht in Ammoniak und Sodalösung und wird daraus durch Säuren flockig gefällt. Kalilauge wird von ihr gut neutralisiert; die Lösung hinterläßt aber beim Verdunsten einen

durchaus amorphen Rückstand, der sich leicht in Alkohol oder Wasser löst. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und Bleiacetat weiße amorphe flockige Niederschläge, mit Kupfersulfat blaugrünen amorphen Niederschlag, welche sämtlich unlöslich in Wasser sind. Wird die Norsilvatsäure 6 bis 8 Stunden lang einer Temperatur von 60°—80° ausgesetzt, so wird sie zum Teil schwer löslich in Äther. Dieser Teil kristallisiert aus Alkohol in kleinen weißen Nadeln, welche bei 128° schmelzen und deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid ebenfalls keine Färbung gibt. Diese Säure löst sich leicht in Ammoniak, allein diese Lösung gibt zum Unterschied von der Norsilvatsäure nur in konzentrierter Form mit Chlorbaryum und Chlorcalcium weiße flockige Niederschläge. Welche Formel nun diese Säure hat, und in welcher Weise diese Umwandlung der Norsilvatsäure vor sich geht, konnte leider wegen Mangel an Material nicht ermittelt werden.

Protocetrarsäure bz. Fumarprotocetrarsäure wurde in dieser Flechte nicht gefunden. Wurde die Flechte nach der Extraktion mit Äther mit Aceton extrahiert, so hinterließ letzteres bei seiner Destillation einen schmierigen Rückstand, der keine Spur von Fumarprotocetrarsäure enthielt.

Cetraria islandica (L).

Seit dem Erscheinen meiner Mitteilung über diese Flechte in diesem Journal [2], 73, 141 ist eine Mitteilung über die gleiche Flechte von Ulander und Tollens[1]) und eine solche von Hansteen[2]) erschienen. Die erste Mitteilung befaßt sich mit der Ermittlung der Kohlehydrate in fraglicher Flechte, während die andere bezweckt, darzutun, daß diese Flechte, wenn vollständig entbittert, ein wohlschmeckendes, gut bekömmliches Nahrungsmittel ist, welche namentlich als Gemüse verwandt werden kann.

Meine folgende Untersuchung verfolgt wieder den Nachweis des Vorkommens von Proto-Lichesterinsäure in dieser Spezies zu liefern, welche ich bis jetzt nur in einem Material

---

[1]) Ber. 39, 404; Ulander, Untersuchungen über die Kohlenhydrate der Flechten. Inaug.-Dissert., S. 10 (1905).

[2]) Chemiker-Zeitung 30, 638.

aus Tirol finden konnte. Zur Untersuchung kam wieder eine Flechte aus Tirol, sowie eine aus dem östlichen Norwegen.

1. Flechte aus dem Stubaital (Tirol).

Als meine zehnte Mitteilung über Flechten[1]) schon abgeschlossen war, gelangte ich in den Besitz von 5 kg fraglicher Flechte aus dem Stubaital, die ebenso, wie früher untersucht, eine Säure lieferte, welche der früheren fast gleich war. Dieselbe wurde in einer Menge von 0,23% (früher 0,24%) erhalten, schmolz bei 107°—108° und gab bei der Analyse 67,56% C und 9,50% H (früher gefunden: im Mittel 67,87% C und 9,77% H); sie bestand daher im wesentlichen aus Proto-α-Lichesterinsäure.

Dieses Gemenge wurde nun mit 1/10-n-Kalilauge neutralisiert und in diese Lösung ein langsamer Strom Kohlensäure geleitet. Nachdem sich etwa die Hälfte der Säure abgeschieden hatte, wurde filtriert und erwies sich diese Fällung als Proto-α-Lichesterinsäure. Hierauf wurde in das Filtrat weiter Kohlensäure eingeleitet und eine zweite und dritte Fraktion, jede zu etwa $^1/_4$ der angewendeten Menge Säure erhalten, jedoch nur die dritte Fraktion weiter untersucht. Diese Fraktion wurde in wenig heißem Eisessig gelöst, worauf beim Erkalten der Lösung eine hübsche Kristallisation erfolgte, welche bei 107° bis 108° schmolz und von welcher

0,229 g, bei 90° getrocknet, 0,582 g CO_2 und 0,200 g H_2O gaben.

Hiernach würde diese Fraktion nahezu die prozentische Zusammensetzung der Proto-Lichesterinsäure haben.

	Berechnet für $C_{19}H_{30}O_4$:	Gefunden:
C	69,62	69,31 %
H	9,74	9,77 „ .

Diese Fraktion wurde von neuem in 1/10-n-Kalilauge gelöst und in diese Lösung abermals Kohlensäure geleitet, wobei eine erste und zweite Fällung zu etwa gleichen Teilen erhalten wurde.

Die erste Fällung, aus heißem Eisessig umkristallisiert, schmolz bei 108° und bildete große atlasglänzende Blätter.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 113.

0,2035 g, bei 90° getrocknet, gaben 0,521 g CO_2 und 0,177 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_4$:	Gefunden:
C	69,62	69,77 %
H	9,74	9,73 „.

Die zweite Fraktion wurde einmal aus heißem Eisessig, dann zweimal aus heißem Benzol umkristallisiert und bildete durchaus schöne blättrige Kristalle vom Schmelp. 108°.

0,2075 g, aus Eisessig umkristallisiert, bei 90° getrocknet, gaben 0,525 g CO_2 und 0,172 g H_2O.

0,205 g, einmal aus Benzol umkristallisiert, bei 90° getrocknet, gaben 0,507 g CO_2 und 0,1755 g H_2O.

0,250 g, zweimal aus Benzol umkristallisiert, bei 100° getrocknet, gaben 0,621 g CO_2 und 0,2105 g H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:		
	$C_{18}H_{30}O_5$:	$C_{18}H_{30}O_4$:			
C	66,20	69,62	67,69	67,40	67,74 %
H	9,26	9,74	9,31	9,57	9,42 „.

Wider Erwarten wurde somit aus der Mutterlauge der Proto-Lichesterinsäure eine Säure mit gefällt, welche erheblich weniger Kohlen- und Wasserstoff enthielt als die genannte Säure. Dieses Resultat könnte wohl andeuten, daß bisweilen diese Flechte außer der Proto-α-Lichesterinsäure und eventuell Proto-Lichesterinsäure noch eine andere Säure enthält. Paralichestrinsäure, an die man vielleicht zunächst denken könnte, kann es im vorliegenden Falle nicht gewesen sein, wenigstens gelang mir der Nachweis in derselben nicht.

Die oben erwähnte Säure, welche als Proto-Lichesterinsäure angesprochen wurde, gab bei $0 = 1{,}316$, $l = 200$, $t = 20°$ in Chloroform $\alpha_D = +0{,}66°$, somit $[\alpha]^{20}/_D = +22{,}7°$. Dieser Wert ist erheblich größer, als Salkowski ihn bei der gleichen Säure fand.

Das Chloroform wurde von dieser Lösung bei möglichst niederer Temperatur entfernt und dabei ein hübsch kristallisierter Rückstand erhalten, der jedoch bei 140° schmolz Dieser Rückstand wurde sofort mit der vierfachen Menge Barythydrat, in Wasser gelöst, eine Stunde lang gekocht. Bei diesem Kochen verwandelte sich das Ungelöste mehr und mehr in eine klebrige Masse, die an den Kolbenwänden mehr oder weniger anhaftete. Nach dem Erkalten wurde filtriert, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt,

welcher bei seiner Destillation nichts nennenswertes zurückließ. Andererseits wurde das in der Barytlösung Ungelöste getrocknet, dann mit Äther extrahiert und diese Lösung mit der Ätherlösung vereinigt, welche beim Abspülen der Kolbenwände resultierte. Diese Lösung wurde durch Destillation vom Äther befreit und nun ein fester Rückstand erhalten, der sich von seiner Unterlage in durchscheinenden Lamellen loslösen ließ. Diese Substanz löste sich leicht in Äther und in Eisessig, begann sich gegen 250° zu färben und schmolz erst bei 280°—285°, wobei schwache Gasentwicklung stattfand, welche sich aber gegen 295° erheblich steigerte. Die ätherische Lösung gab mit einer wäßrigen Sodalösung nichts bemerkenswertes an diese ab; beim Verdunsten der Ätherlösung blieb diese Substanz anscheinend unverändert zurück. Wurde die heiße essigsaure Lösung dieser Substanz mit heißem Wasser bis zu beginnender Trübung vermischt, so erstarrte diese Lösung beim Erkalten zu einer dichten Menge feiner plattgedrückter, meist konzentrisch gruppierter Nadeln, die, nach dem Trocknen an der Luft, eine milchweiße, dichte, indes sehr leichte Masse darstellten, die bei 100°—101° schmolz, beim Erkalten aber wieder kristallinisch erstarrte. Diese Substanz löste sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, in Natronlauge, sowie in Ammoniak, und wurde aus letzteren beiden Auflösungen durch überschüssige Salzsäure wieder abgeschieden. Die alkoholische Lösung rötete blaues Lakmuspapier. Die ammoniakalische Lösung gab mit Chlorbaryum und Chlorcalcium flockige weiße Niederschläge, wovon der mit Chlorcalcium in der Wärme schwerer löslich in Wasser ist, als bei niederer Temperatur. Aus der anfänglichen anscheinend indifferenten Substanz ist also beim Auflösen in Eisessig eine Säure abgeschieden worden. Leider war die Menge der Proto-Lichesterinsäure so gering, daß auf eine weitere Untersuchung dieser Substanz vorerst verzichtet werden mußte.

Das im Barytwasser und dann auch im Äther Ungelöste wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei eine flockige Abscheidung ohne Entwickelung von Kohlensäure entstand, die von Äther aufgenommen wurde. Die bei der Destillation des Äthers zurückgebliebene Substanz wurde wiederholt aus wenig

heißem Eisessig umkristallisiert und wurde so in atlasglänzenden Blättern erhalten, welche bei 109°—110° schmolzen. In dieser Substanz lag daher fast reine Proto-Lichesterinsäure vor.

Die Proto-Lichesterinsäure lieferte somit ohne Bildung von CO_2 die bei 280°—285° schmelzende Substanz, während die ihr ähnliche Proto-α-Lichesterinsäure unter den gleichen Bedingungen CO_2 abspaltet und Lichestron bezw. Lichestronsäure bildet.

2. Flechte aus Oesterdalen (Norwegen).

Diese Flechte verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Hansteen-Aas; dieselbe wurde oberhalb der Baumgrenze auf Hochmooren gesammelt. Fast durchgehends waren die einzelnen Exemplare kräftig entwickelt. Die Darstellung der „Lichesterinsäure" erfolgte in der gleichen Weise wie aus der Flechte vom Stubaital, und wurde so aus 2 kg Flechte eine Menge von 2,78 g „Lichesterinsäure" = 0,139 % erhalten, welche bei 107° schmolz. Die Säure wurde wiederholt aus heißem Eisessig umkristallisiert, bildete prächtige atlasglänzende Blättchen und bestand aus Proto-α-Lichesterinsäure.

0,2225 g geschmolzener Säure gaben 0,5405 g CO_2 und 0,1875 g H_2O.
0,0862 g geschmolzene Säure, aus der letzten Mutterlauge erhalten, gaben 0,208 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden:	
C	66,20	66,23	65,81 %
H	9,26	9,42	9,67 „ .

Meine Erwartung, in der aus dem Norden stammenden Flechte gutes Material zur Darstellung der Proto-Lichesterinsäure zu erhalten, ging daher nicht in Erfüllung.

Tornabenia chrysophthalma (L.) Mass.

Ahles sammelte diese Flechte in der Nähe von Heidelberg und legte eine etwas größere Menge davon in seinem Herbarium nieder, dem ich das zu gegenwärtiger Untersuchung dienende Material entnommen habe.

Die zerkleinerte Flechte wurde am Rückflußkühler mit Äther extrahiert, der sich hierbei intensiv gelb färbte. Bei der Destillation des Äthers hinterblieb sodann ein rotbrauner kri-

stallinischer Rückstand, der mit wenig Benzol erwärmt wurde, wobei die gefärbte Substanz im wesentlichen ungelöst blieb, die nun durch wiederholte Kristallisation aus heißem Eisessig in schön roten metallglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 209°—210° erhalten wurde, und welche in ihrem Verhalten zu Alkalien, Alkalicarbonaten usw. vollständig mit Physcion übereinstimmte. Außer dem Physcion enthält diese Flechte keine weitere bemerkenswerte Substanz.

Tornabenia flavicans var. crocea Ach.

Diese schöne Flechte verdanke ich Herrn Dr. Braun, welcher dieselbe bei Lindi (Deutsch-Ostafrika) in Kaffeeplantagen sammelte. Bei der Extraktion der Flechte mit Äther schied sich in großer Menge eine rote Kristallisation aus dem Äther ab, aus welchem bei der Destillation noch etwas von diesem Körper als Rückstand erhalten wurde, welcher nach dem Erwärmen mit wenig Benzol mit der ersten Abscheidung vereinigt wurde. Die Gesamtmenge dieses roten Körpers wurde durch wiederholte Kristallisation aus heißem Eisessig gereinigt, und erwies sich dann als identisch mit Physcion. Der Schmelzpunkt wurde zu 209° gefunden.

0,209 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,5165 g CO_2 und 0,079 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5$:	Gefunden:
C	67,58	67,39 %
H	4,25	4,23 „.

Diese Flechte enthält außer großen Mengen von Physcion, welches deren Farbe bedingt, keine weitere Substanz von Interesse.[1])

Tornabenia flavicans var. acromela, Pers.

Physica acromela Nyl.

Diese Flechte verdanke ich ebenfalls Hrn. Dr. Braun, der sie bei Amani sammelte, wo sie auf verschiedenen Laubbäumen vorkommt. Die bei der Extraktion der Flechte erhaltene gelbe Ätherlösung schied beim Erkalten nichts ab,

[1]) Diese Flechte, sowie das aus derselben dargestellte Physcion wurde in der mit der 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte verbundenen Ausstellung in Stuttgart ausgestellt.

gab aber bei der Destillation einen bedeutenden Rückstand, welcher neben weißlichen Kristallaggregaten in geringer Menge rote Kristalle erkennen ließ, die an die Formen des Physcions erinnerten. Durch Behandlung dieses Gemenges mit wenig Alkohol, dem etwas Kalihydrat beigegeben war, gelang es, den roten Körper in der Hauptsache herauszulösen und schließlich als Physcion zu erkennen. Die letzten Reste dieses Körpers waren indes nur bei längerer Digestion der Masse mit verdünnter Kali- oder Natronlauge bei mäßiger Wärme zu beseitigen, wodurch jedoch ein bedeutender Anteil der farblosen Substanz gelöst wurde.

Das Ungelöste wurde sodann aus heißem Eisessig umkristallisiert, jedoch in gelblichen Kristallaggregaten erhalten. Indes ließ sich die ätherische Lösung dieser Substanz durch Tierkohle leicht entfärben, die nun die Substanz in farblosen Kristallen abschied, welche nochmals aus heißer Essigsäure umkristallisiert wurden (Analyse I).

Die oben genannte Kali- oder Natronlösung wurde mit Salzsäure übersättigt, wodurch ein flockiger gelblichweißer Niederschlag entstand, der durch wiederholte Kristallisation aus heißer Essigsäure unter Beigabe von etwas Tierkohle gereinigt wurde (Analyse II).

Endlich wurde die aus der Mutterlauge von beiden vorstehenden Bereitungen durch Verdunsten derselben erhaltene Substanz wiederholt aus heißer Essigsäure unter Beigabe von Tierkohle umkristallisiert und auch diese analysiert (Analyse III).

I. 0,1520 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,3125 g CO_2 und 0,064 g H_2O.
II. 0,1715 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,348 g CO_2 und 0,065 g H_2O.
III. 0,1532 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,312 g CO_2 und 0,058 g H_2O.

Es wurde ferner für 12,22 g Aceton bei Anwendung von 0,159 g Substanz die Siedepunktserhöhung zu 0,060°, von 0,302 g Substanz zu 0,111° bestimmt, woraus $M = 363$ bezw. 370 folgt. Hieraus ergibt sich nun für diese Substanz die Formel $C_{17}H_{16}O_9$.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_9$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	56,02	56,07	55,33	55,54 %
H	4,43	4,71	4,24	4,23 „.

Für diese Formel ist $M = 364$, während im Mittel 366,5 gefunden wurde.

Ich nenne diese Substanz Acromelin. Dasselbe kristallisiert aus heißer Essigsäure in farblosen Nadeln, aus heißem Eisessig in kugligen Aggregaten, löst sich leicht darin, wenig dagegen beim Erkalten. Es löst sich ziemlich gut in Äther, Aceton, Alkohol, namentlich beim Erwärmen, weniger in Benzol oder Chloroform, sehr wenig in Benzin, nicht in Wasser. Es schmilzt bei 242°, reagiert in alkoholischer Lösung neutral, und zeigt in dieser Lösung weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung irgend welche Färbung. In Alkalien ist es bei gewöhnlicher Temperatur zunächst unlöslich, allmählich löst es sich aber darin, insbesondere beim Erwärmen, und dann erzeugt Salzsäure in diesen Lösungen einen weißen flockigen Niederschlag. Läßt man die Substanz mit Kalilauge kurze Zeit stehen, so wird letztere allmählich gallertartig, indem sich das entstandene Kaliumsalz als Gallerte abscheidet. Das Acromelin ist nämlich ein Lacton, das bei der Behandlung mit Alkalien in eine Säure übergeht, die aber beim Ausfällen durch Salzsäure in Wasser und Acromelin zerfällt. Auch Sodalösung, die für sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf das Acromelin ist, führt dasselbe beim Kochen in die betreffende Säure über. Dagegen ist Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur oder kurzem Kochen ohne Wirkung auf das Acromelin, verändert aber dasselbe beim längeren Kochen, wobei Baryumcarbonat abgeschieden wird. Wird es mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gewicht erhitzt, so wird es in eine braune flockige Substanz übergeführt, ohne daß sich dabei Jodalkyl entwickelt. Konzentrierte Schwefelsäure löst es nicht bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erwärmen findet aber Lösung statt, wobei sich die Säure prächtig grünlichblau färbt. Wird diese Lösung in kaltes Wasser eingetragen, so scheiden sich schwarzbraune amorphe Flocken ab, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe lösen. Essigsäureanhydrid löst es beim Erwärmen farblos und führt es binnen 2 Stunden bei 80° bis 90° in das isomere Isoacromelin über, ohne es zu acetylieren. Daß dieser Körper keine Acetylgruppe enthält, war einesteils daraus ersichtlich, daß die Menge des erhaltenen Derivates der angewandten Menge Acromelin fast ganz gleich war, und daß sich bei Behandlung desselben mit Baryt-

hydrat keine Essigsäure bildete. Das Isoacromelin gleicht übrigens im Verhalten zu Lösungsmittel, Alkalien und Schwefelsäure dem Acromelin vollkommen und unterscheidet sich davon wesentlich nur durch den Schmelzpunkt, der bei 188° liegt, und die Form, indem es aus Eisessig kristallisiert, farblose, lang gestreckte Kristallblätter bildet.

Wird das Isoacromelin zwei Stunden lang am Rückfluß mit der vierfachen Menge Barythydrat in Wasser gelöst, so bildet sich Baryumcarbonat, das sich abscheidet, und ein neuer, von mir Acromelol genannter Körper, der in Lösung bleibt und daraus durch Kohlensäure unter gleichzeitiger Fällung des noch vorhandenen Baryts gefällt wird. Wird die Lösung zur Zersetzung des durch Kohlensäure in Lösung gehaltenen Baryumcarbonats erhitzt, so enthält dann dieselbe auch nicht mehr die geringste Menge Baryt. Die durch Kohlensäure bewirkte Fällung von Baryumcarbonat und Acromelol wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei letzterer Körper als ein weißes kristallinisches Pulver zurückbleibt. Durch Umkristallisieren des Acromelols aus verdünnter Essigsäure wird es in farblosen kurzen Prismen vom Schmelzp. 134° erhalten. Es enthält kein Kristallwasser.

0,1387 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2885 g CO_2 und 0,0655 g H_2O. Hieraus folgt für das Acromelol die Formel $C_{16}H_{18}O_8$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,78	56,79 %
H	5,36	5,28 „ .

Die Bildung des Acromelols aus dem Isoacromelin (und vermutlich entsteht es auch aus dem Acromelin) erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{18}O_9 + H_2O = CO_2 + C_{16}H_{18}O_8.$$

Das Acromelol löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Kali- oder Natronlauge, Baryt- oder Kalkwasser und wird aus den letzten vier Lösungen durch Salzsäure in weißen Flocken niedergeschlagen. Es gibt in der neutral reagierenden alkoholischen Lösung weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalklösung irgend welche Färbung. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz nicht bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erwärmen tritt aber Lösung ein und färbt sich die Säure intensiv grünlichblau.

Das Acromelin wird in der Flechte noch von einem weiteren Körper begleitet, welcher der mit wenig alkoholischer Kalilösung behandelten Rohmasse beim Erwärmen mit etwas Benzol entzogen werden kann. Um aus der Lösung das etwa aufgenommene Acromelin möglichst abzuscheiden, wird die Lösung mit dem gleichen Volumen Petroläther vermischt und einige Tage stehen gelassen. Sodann wird die klar filtrierte Lösung bis auf ein geringes Volumen abdestilliert und die heiße Lösung in eine Schale ausgegossen, welche nun sofort zu einem dichten Magma erstarrt. Die mikroskopische Untersuchung dieser abgeschiedenen Masse ergab, daß dieselbe aus kleinen körnigen Kriställchen bestand, zwischen denen einige kleine rundliche gelbe Partien eingelagert waren, deren Entfernung leider nicht gelang.

Diese in kleinen körnigen Kristallen erhaltene Substanz möchte ich Acromelidin nennen. Dasselbe löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, und kristallisiert aus Benzol oder Eisessig nur bei starker Konzentration der Lösung. In Kalilauge löst es sich allmählich mit rosenroter Farbe, ebenso beim Kochen mit Barytwasser; jedoch bleibt im letzteren Falle immer noch ein Teil ungelöst, der sich ebenfalls rot färbt. Das Acromelidin wurde nur gelblichweiß erhalten, und scheint die leichte gelbliche Farbe desselben für einen Rückhalt von Physcion zu sprechen, demzufolge es auch bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gewicht eine allerdings sehr geringe Menge Jodalkyl entwickelte. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen färbt sich aber die Säure damit schmutzig grünlichblau. Der Schmelzpunkt des Acromelidins liegt bei 162°.

0,1815 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3865 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.

Dieses Resultat führt zur Formel $C_{19}H_{20}O_9$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,04	58,07 %
H	5,10	4,90 „ .

Das Acromelidin unterscheidet sich vom Acromelin in der Zusammensetzung durch C_2H_4; daß es der Äthyläther des letzteren sei, wofür etwa die Differenz ihrer Schmelzpunkte

sprechen könnte, ist wohl durch sein Verhalten zu Jodwasserstoffsäure ausgeschlossen, ganz abgesehen davon, daß der Nachweis eines Hydroxyls im Acromelin nicht zu erbringen war.

Tornabenia flavicans var. cinerascens Ach. Pers.

Diese Flechte kommt mit vorigen zusammen bei Amani vor und scheint in Usambara wie im Gebiet des Kilimandjora sehr häufig anzutreffen zu sein. Dieselbe bildet meist dichten Rasen und ist wohl nur die Schattenform der vorigen Flechte. Der Thallus dieser Flechte ist durchaus aschgrau, Apothecien fehlen.

Die Extraktion dieser Flechte mit Äther zeigte die Abwesenheit von Physcion in derselben, dagegen ergab sich ein Gehalt von Acromelin, der dem der vorigen Flechte sehr nahe kam. Ob diese Flechte neben Acromelin noch Acromelidin enthält, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Tornabenia flavicans (Ach., Mass.) = *Teloschistes flavicans* (Sw.)

Diese typische Flechte wurde von Herrn Dr. Braun in einer Kaffeeplantage in Ost-Usambara gesammelt und erwies sich dieselbe identisch mit dem *Teloschistes flavicans* aus der Bretagne, von welchem mir Exemplare im Herbar von v. Ahles vorlagen. Zopf[1]) berichtete 1905 über letztere Flechte und fand darin Physcion und einen weißen zwischen 240° und 245° schmelzenden Körper. Meine Untersuchung der Flechte, welche über ein Jahr früher vorgenommen wurde als Zopfs Mitteilung erschien, ergab einen Gehalt der Flechte an Physcion und Acromelin. Es dürfte daher wohl auch der weiße Körper, den Zopf ganz kurz erwähnt, Acromelin gewesen sein.

Physcia leucomelas (L.) Schaerer

wurde in der Nähe von Amani (Deutsch-Ostafrika) ebenfalls von Herrn Dr. Braun gesammelt. Diese Flechte wurde am Rückflußkühler mit Äther extrahiert, wobei sich aus dem Äther eine ansehnliche Menge Atranorin abschied. Der hiervon getrennte Äther wurde mit einer wäßrigen Kaliumbicarbonatlösung gewaschen und dann bis auf wenige Kubikzentimeter abdestilliert, wobei noch etwas Atranorin erhalten wurde.

[1]) Ann. Chem. 340, 300.

Aus der Kaliumbicarbonatlösung andererseits schied Salzsäure eine Säure ab, die in Äther übergeführt bei dem Verdunsten desselben als ein weißes Kristallmehl zurückblieb. Diese Säure, welche in alkoholischer Lösung blaues Lakmuspapier stark rötet, bildet mikroskopisch kleine, langgestreckte Blättchen, welche gegen 175° schmelzen ohne zu schäumen, und sich verhältnismäßig wenig in Äther lösen. Ihre alkoholische Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid eine tief braunrote Färbung.

Die Menge dieser Säure, welche ich erhielt, gestattet mir nur diese wenigen Angaben darüber zu machen.

Urceolaria scruposa var. vulgaris (L) Körber.

Die neuliche Mitteilung von Zopf[1]) über diese Flechte gibt mir Veranlassung, hier nochmals auf diese Flechte zurückzukommen. Fragliche Flechte wurde erstmals von Weigelt[2]) näher untersucht, der darin eine besondere Säure, die Patellarsäure, gefunden haben will, welche sich durch ihr Verhalten zu Barythydrat auszeichnet, wobei sie sich vorübergehend blau färbt. Weigelt hat es jedoch unterlassen zu prüfen, ob diese Säure wirklich einheitlich ist und nicht etwa diese Farbenreaktion einer Beimengung verdankt, welche durch Barythydrat beseitigt werden könnte, sei es nur auch, daß die Beimengung damit zersetzt werde.

Vor etwa 13 Jahren fand ich bei Feuerbach auf einer Weinbergmauer die kräftige Wucherung einer Flechte, die ich damals als *Lecanora sordida* ansprach und woraus ich glaubte eine neue Säure erhalten zu haben, die ich in einer vorläufigen Mitteilung[3]) Sordidasäure nannte. Später erkannte ich, daß in dieser Flechte die *Urceolaria scruposa var. vulgaris* vorliege und daß die vermeintliche neue Säure nichts anderes als Lecanorsäure war, die bei der Darstellung zum Teil in Orsellinsäure übergegangen war. Daß ich dieses Gemenge, welches der Formel $C_9H_{10}O_4 + {}^1/_2 H_2O$ recht gut entsprach, für eine neue Säure ansah, war nicht allein dadurch bedingt, daß deren prozentische Zusammensetzung dieser Formel gut entsprach

[1]) Ann. Chem. 346, 91.
[2]) Dies. Journ. 106, 193. [3]) Ber. 30, 364.

sondern auch, daß diese „neue Säure" in der alkoholischen Lösung mit Chlorkalklösung nur eine gelbliche, rasch verschwindende Färbung zeigte, während anfänglich eine blutrote Färbung (die sowohl die Lecanorsäure, wie die Orsellinsäure zeigt) hätte eintreten sollen. Ob nun an dem Ausbleiben dieser Reaktion schuld war, daß ich auf einmal zu viel Chlorkalklösung hinzufügte oder daß die Chlorkalklösung bei ihrer Aufbewahrung verdorben war, vermag ich heute nicht zu sagen.

Die Darstellung der vermeintlich neuen Säure, der Sordidasäure, erfolgte in der Art, daß die Flechte mit Äther am Rückflußkühler vollständig extrahiert und dann die Lösung destilliert wurde, wobei ein grünlich weißer kristallinischer Rückstand in beträchtlicher Menge zurückblieb. Durch einen Vorversuch wurde festgestellt, daß sich diese Rohsäure in Barytwasser mit gelblicher Farbe löste, daß sich aber diese Lösung bald rot färbte und dabei Baryumcarbonat abschied. Aus diesem Grunde wurde zur weiteren Reinigung der Säure von der Anwendung von Barythydrat abgesehen, dafür das weniger kräftig wirkende Strontianhydrat genommen und außerdem die Rohmasse in zwei Teile geteilt, wovon ein Teil zur Ermittlung der prozentischen Zusammensetzung und der empirischen Formel der Säure dienen sollte, der andere Teil dagegen zur Ermittlung der Konstitution der Säure. Beide Teile wurden nun mit Strontianhydrat gelöst und in beiden Fällen die Säure durch Umlösen aus heißem Eisessig gereinigt. Der gereinigte zweite Teil der Säure wurde natürlich ebenfalls Sordidasäure genannt. Als ich etwa vier Jahre später an die Untersuchung dieses zweiten Teils der Säure herantrat, hatte ich die Annehmlichkeit, sogleich zu erkennen, daß diese Säure vollständig aus Orsellinsäure bestand.[1]) Unter diesen Um-

[1]) Die Erkennung der zurückgestellten vermeintlichen Sordidasäure als Orsellinsäure gestaltete sich für mich so glatt und präzis, daß ich von einer Elementaranalyse der Säure absah, obwohl mir bekannt war, daß dadurch eine weitere Bestätigung meines Befundes erbracht worden wäre, da die für die vermeintliche Sordidasäure 59,12 % C gefunden wurde, die Orsellinsäure nur 57,14 % verlangt. Meinerseits ist daher durch diese Unterlassung des Vergleichs der prozentischen Zusammensetzung der beiden Säuren eine Konfusion ausgeschlossen; fragliche Konfusion, die Zopf mir zuschreibt, kann somit nur bei Zopf vorhanden sein (vergl. Ann. Chem. **346**, 100).

ständen blieb mir nichts anderes übrig, als die fragliche Flechte von neuem zu sammeln (was damals möglich war, heute aber nicht mehr möglich sein würde, weil inzwischen die betreffende Mauer entfernt ist) und von neuem zu untersuchen, wobei sich ergab, daß diese Flechte nicht eine neue Säure, sondern die altbekannte Lecanorsäure enthält. Eine Probe von dieser Säure besitze ich noch[1]) und zeigt dieselbe nicht die geringste Blaufärbung mit Barythydrat, sondern nur die Reaktionen der Lecanorsäure. Schon früher habe ich erklärt, daß diese Säure nicht Lecanorsäure zu sein scheint, wie Zopf meinen bezüglichen Angaben unterstellte, sondern daß sie wirklich Lecanorsäure sei; wenn nun Zopf trotzdem ausspricht, daß diese Säure nichts anderes sei als seine Diploschistessäure, jedoch in unreiner Form und andererseits die Sordidasäure, die ich als unreine Lecanorsäure erkannte, für seine Diploschistessäure erklärt, so nimmt derselbe einen Standpunkt ein, der nicht im Gebiet der exakten Forschung liegt.

Später fand ich bei Baden-Baden fragliche *Urceolaria* sehr hübsch entwickelt und war die daraus erhaltene Säure wieder Lecanorsäure. Daß diese Säure mit Barythydrat sich nicht blau färbte, habe ich damals angeführt, was aber von Zopf offenbar nicht verstanden wurde. Daraus erklärt sich wohl auch die sonderbare Behauptung von Zopf, daß das mit jener Säure dargestellte Natriumsalz diploschistessaures Natrium sein soll.

Bei meinem vorjährigen Aufenthalt in Wildbad gelang es mir jedoch, in dem dortigen Rennbachtale diese Flechte in einer Form aufzufinden, deren „Säure" mit der Diploschistessäure von Zopf übereinstimmte, mit Ausnahme im Verhalten zu Chlorkalk. Genau so verhielt sich die „Säure", welche aus drei Proben von *Urceolaria scruposa var. vulgaris* von verschiedener Herkunft, dem Herbar von v. Ahles entnommen, erhalten wurde. Es gelang mir aber auch, die vorbezeichnete Differenz, welche diese Säure gegen die Diploschistessäure von Zopf zeigte, zu

[1]) In der am 18. September 1906, nachmittags, stattgefundenen Versammlung der chemischen Sektion der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Stuttgart legte ich gelegentlich eines Vortrags über die Säuren der *Urceolaria scruposa* den Fachgenossen diese aus der fraglichen Flechte erhaltene Säure vor.

beseitigen, indem erkannt wurde, daß jene blaue Färbung bei Anwendung von Chlorkalk nicht durch unterchlorige Säure bedingt wird, sondern durch Kalkhydrat.[1]) Weiter wurde ermittelt, daß, wenn die Lösung, welche bei der Extraktion dieser Flechte mit Äther erhalten wird, mit einer mäßig konzentrierten wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt wird, daß dann eine reichliche Fällung entsteht, welche die sich mit Erdalkalihydraten blau färbende Substanz enthält, im übrigen aber jener Fällung gleicht, die bei Anwesenheit von Lecanorsäure entsteht. Hieraus würde wohl zu schließen sein, daß die sich mit Erdalkalihydraten blau färbende Substanz eine Säure ist. Wird aus dieser Fällung die Säure mittels Salzsäure und Äther abgeschieden, so hinterläßt dann der Äther bei seiner Destillation einen Rückstand, welcher in unverändertem Maße die Blaufärbung mit den bezeichneten Hydraten gibt. Wird aber dieser Rückstand vorsichtig mit einem kleinen Überschuß von Kalkhydrat und etwas Wasser behandelt, so bleibt eine dunkelblaue Masse ungelöst, während Lecanorsäure in Lösung geht. Jedoch zeigt die aus der Lösung in üblicher Weise mit Salzsäure und Äther erhaltene Lecanorsäure mit Kalkhydrat meist noch einen bläulichen Schein, so daß zweckmäßig die Behandlung der Säure mit Kalkhydrat wiederholt wird, wenn man nicht vorzieht, den kleinen Rest der färbenden Beimengung durch Behandlung der Säure in ätherischer Lösung mit Tierkohle zu beseitigen. Letztere Reinigung läßt sich übrigens ohne weiteres auf das anfängliche Gemenge oder die Diploschistessäure anwenden, nur verliert man dann auch einen verhältnismäßig großen Teil der Lecanorsäure.

Wird das Ungelöste mit überschüssiger Salzsäure behandelt und dann ausgeäthert, so hinterläßt der Äther bei seiner Verdunstung einen gelben amorphen Rückstand in geringer Menge, welcher sich mit Baryt- oder Kalkhydrat dunkel, fast schwarz

---

[1]) Der käufliche Chlorkalk enthält bekanntlich immer Kalkhydrat (siehe auch Schwarz, Ztschr. f. angew. Chem. 20, 138). Enthält der Chlorkalk größere Mengen Kalkhydrat, so kann damit die rote Färbung, welche die Lecanorsäure gibt, ausbleiben und dafür die blaue Färbung eintreten, welche bei dieser Flechte die fragliche Beimengung oder Patellarsäure bedingt.

färbt und sichtlich nicht mehr die unveränderte Substanz darstellt, welche der Lecanorsäure anfänglich beigemengt war.

Es gelang mir übrigens, aus einer der vorgenannten Flechten, welche bei kürzerer Extraktionsdauer das vorbezeichnete Lecanorsäuregemisch gab, bei längerer Extraktionsdauer sofort die Lecanorsäure in solcher Reinheit zu erhalten, daß sie mit Barythydrat auch nicht die geringste Blaufärbung zeigte. Wodurch dieses Resultat bedingt wurde, vermag ich noch nicht zu sagen.

In zwei Proben der dem v. Ahlesschen Herbar entnommenen Flechten betrug der Gehalt der Rohsäure an Lecanorsäure gegen 85%. Sind die Analysenresultate richtig, welche Zopf sich für seine Diploschistessäure durch Rave ermitteln ließ und jene, welche Weigelt von seiner Patellarsäure erzielte, so würde sich hieraus ergeben, daß die Diploschistessäure von Zopf aus rund 80% Lecanorsäure und 20% der sich mit Erdalkalihydraten blau färbenden Säure bestand. Da ferner alle Proben dieser Flechte, welche ich bis jetzt untersuchte, Lecanorsäure enthielten, so würde wohl auch der Schluß nicht unberechtigt sein, daß selbst die Patellarsäure eine gewisse Menge Lecanorsäure enthielt und daß die Behandlung der Patellarsäure mit Barythydrat, bei welcher nach Weigelt β-Patellarsäure entstehen soll, bloß eine ungenügende Reinigung der Lecanorsäure bedeuten würde.

In jedem Falle ist die Diploschistessäure, welche Zopf unlängst in die chemische Literatur einführte, in derselben zu streichen. Das gleiche Schicksal dürfte der Patellarsäure und β-Patellarsäure von Weigelt bevorstehen, wenn man nicht etwa die Bezeichnung „Patellarsäure" für die Säure beibehalten will, welche in dem bezeichneten Säuregemisch dessen Blaufärbung mit Barythydrat bewirkt.

Da ich hoffe, von der Flechte, welche dieses Säuregemisch liefert, eine größere Menge erhalten zu können, so wird es mir vielleicht auch gelingen, die Säure, welche die Blaufärbung eines solchen Gemisches durch Erdalkalihydrat verursacht, in unveränderter Form für sich zu erhalten, so daß die nähere Untersuchung derselben dann möglich ist. Ich behalte mir deshalb auch weitere Mitteilung über die fragliche Patellarsäure vor.

Hämatomma coccineum var. abortivum, Hepp.

Bezüglich dieser Flechte habe ich[1]) angegeben, daß bei der Extraktion derselben mit Äther eine bedeutende, mit A bezeichnete Abscheidung erhalten wurde, welche aber, worauf mich Zopf[2]) inzwischen aufmerksam machte, in der weiteren Mitteilung unerwähnt blieb. Dieser Ausbleib beruht darauf, daß bei der Abschrift des Manuskripts für den Druck die auf die Abscheidung A bezügliche Stelle übersehen wurde, welche lautete: „Was endlich die Fraktion A betrifft, so besteht dieselbe aus einem Gemenge von Hämatommin und Hämatommidin mit vielem Atranorin, dessen Trennung wie bei B angegeben erfolgte". — Die Stelle würde in jener Mitteilung auf S. 560 vor Zeile 5 von unten einzuschalten sein. An dem Gesamtresultat der betreffenden Untersuchung ändert jedoch dieser Ausbleib nichts und erweist sich daher diese Flechte tatsächlich als frei von Zeorin.

Was nun das Hämatommidin angeht, so sagt Zopf[2]), dasselbe sei offenbar nichts anderes als sein Leiphämin, denn sämtliche meiner Angaben, die Zopf als dürftig bezeichnet, passen genau auf letzteren Stoff. Aus der von Zopf gegebenen Darstellung der Sache könnte man schließen, daß Zopf diese Identität trotz meiner „dürftigen" bezüglichen Angaben erkannte; in Wirklichkeit verhält sich die Sache anders, indem ich die Identität beider Körper einige Jahre früher hervorhob[3]), sie allerdings nicht bestimmt aussprach, sondern sie auf Grund der wenigen Angaben von Zopf vermutete. Nachdem aber Zopf[4]) seine früheren Angaben über Leiphämin als im wesentlichen unrichtig bezeichnete, fällt der Grund, der mich zu jener Vermutung veranlaßte, weg, die sich damit erledigt. Unverständlich bleibt mir, nachdem Zopf seine früheren Angaben richtig stellte, nur, daß meine Angaben genau auf seine berichtigten Angaben über Leiphämin passen sollen, während das Hämatommidin z. B. bei 194°—196° schmilzt, das Leiphämin (anfänglich bei 193°) nach der Berichtigung schon bei 165°—166°. Ich meine, dies dürfte doch

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 588. [2]) Ann. Chem. 346, 125.
[3]) Dies. Journ. [2] 65, 560, Anmerkung.
[4]) Ann. Chem. 327, 348, 349.

nicht den Ton rechtfertigen, mit welchem Zopf Kritik an meiner bezüglichen Untersuchung ausübt.

Hämatomma coccineum var.?

In naher Beziehung zu voriger Flechte steht die *Hämatomma*, worüber ich in diesem Journal [2] **73**, 160 berichtete. Bei meinem abermaligen Aufenthalte in Wildbad habe ich bemerkt, daß dort diese Flechte auf Mauern sehr häufig vorkommt, und zwar meist in steriler, seltener in fertiler Form. An der Stelle, wo ich früher diese Flechte in letzterer Form sammelte, habe ich nun gegen 200 g neues Material aufgenommen, jedoch war es nicht ganz zu vermeiden, daß auch etwas von der sterilen Form dazu kam.

Die Untersuchung der Flechte erfolgte in der Art, daß die Ätherlösung, welche bei der Extraktion erhalten wurde, ohne sie von der reichlichen Abscheidung (A) zu trennen, bis auf ca. 100 ccm abdestilliert wurde. Nach dem Erkalten wurde die Ätherlösung von der abgeschiedenen Masse getrennt, auch letztere mit etwas Äther abgespült und die nunmehrige Gesamtäthermenge mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, wobei eine weiße Abscheidung in letzterer Lösung entstand. Die hiervon getrennte Ätherlösung wurde durch Destillation zur Trockne gebracht und dabei ein halbkristallinischer grünlichweißer Rückstand erhalten, aus welchem durch Behandlung mit kaltem Eisessig Hydrohämatommin entfernt werden konnte, das in der früher angegebenen Weise gereinigt wurde. Das Ungelöste bestand im wesentlichen aus Zeorin, welches mit der obengenannten ersten Abscheidung vereinigt wurde. Diese erstere Abscheidung ließ übrigens unter dem Mikroskop außer kleinen undeutlichen Kristallaggregaten, welche aus Coccinsäure bestanden, und derben Prismen der Atranorin-Zeorin-Verbindung noch deutlich an die Formen des Zeorin erinnernde Kristalle in geringer Menge erkennen. Durch Kaliumbicarbonatlösung ließ sich zunächst aus dieser Masse die Coccinsäure beseitigen und dann durch Umlösen des Ungelösten in heißem Eisessig der größte Teil des Atranorins entfernen, welches sich beim Erkalten der Lösung vollkommen rein abschied. Wurde sodann die vom abgeschiedenen Atranorin getrennte Lösung verdunstet, so schied sich dabei

eine reichliche Kristallisation aus, die aus Zeorin, gemengt mit etwas Atranorin-Zeorin, bestand, und welche nach der Behandlung mit verdünnter Kalilauge reines Zeorin lieferte, das nach dem Umkristallisieren aus Chloroform bei 230° schmolz.

Bezüglich der Coccinsäure ist anzuführen, daß sie sich unter den hier gegebenen Verhältnissen fast vollständig in der Abscheidung A vorfand; nur Spuren der Säure waren mit in die wäßrige Kaliumbicarbonatlösung übergegangen. Wurde die betreffende Waschflüssigkeit, ohne dieselbe von der weißen Kristallabscheidung zu trennen, mit Salzsäure übersättigt und die Fällung mit Äther aufgenommen, so hinterließ letzterer bei seiner Destillation einen weißen kristallinischen Rückstand, welcher bei der Behandlung mit kaltem Aceton die vorhandenen Spuren von Coccinsäure ungelöst ließ, dagegen eine andere Säure löste, welche sich bei der näheren Prüfung als Lecanorsäure erwies. Die ganze Menge an Lecanorsäure betrug nur 0,0815 g.

Zu den früher ermittelten Bestandteilen dieser Flechte, nämlich der Coccinsäure, dem Atranorin, Zeorin und Hydrohämatommin würde jetzt noch die Lecanorsäure hinzukommen; jedoch bleibt es noch dahingestellt, ob das Vorkommen dieser Säure vielleicht nur auf die sterile Form der Flechte, deren Beimengung beim Einsammeln keine Bedeutung beigelegt wurde, beschränkt ist, was erst durch weitere Versuche festgestellt werden kann.

Biatora lucida. Ach.

Diese Flechte wurde schon von Zopf[1]) untersucht und darin Rhizocarpsäure gefunden. Ich fand diese Flechte bei Wildbad, wo sie sich häufig auf Mauern und einzelnen Steinen vorfindet, indem das Substrat Buntsandstein ist. Fragliche Flechte findet sich aber auch nicht selten bei Baden-Baden, jedoch dort meist auf Felsen, welche ebenfalls der Buntsandsteinformation angehören. In der Nähe der Trinkhalle in Baden-Baden wurde die Flechte als eine dickere Kruste und fruktifizierend angetroffen, während sie sonst nur steril war.

---

[1]) Ann. Chem. 295, 237.

Die Flechte von Wildbad gab bei der Extraktion mit Äther nur einen Körper, nämlich Rhizocarpsäure, deren Schmelzpunkt zu 179° gefunden wurde und die in ihrer Kristallform und ihrem Verhalten vollkommen mit dem übereinstimmte, was ich früher an dieser Säure beobachtete.

Dagegen gab die fruktifizierende Flechte von Baden-Baden neben Rhizocarpsäure, deren Schmelzpunkt ebenfalls zu 179° gefunden wurde, eine nicht unbedeutende Menge Atranorin. Wird die Flechte mit Äther extrahiert und der Äther nach dem Waschen mit einer wäßrigen Kaliumbicarbonatlösung, die nur Spuren einer Säure aufnimmt, auf deren Untersuchung wegen ihrer geringen Menge verzichtet werden mußte, abdestilliert, so bleibt ein amorpher gelber Rückstand, in welchem farblose Kristalle eingebettet sind. Durch Behandlung dieses Rückstandes mit heißem Aceton oder Alkohol erhält man beim Erkalten ein Gemenge von gelben und weißen Kristallen und wird nun dieses Gemenge in heißem Eisessig gelöst, so kristallisiert beim Erkalten das Atranorin, während die Rhizocarpsäure gelöst bleibt, welche in üblicher Weise hieraus erhalten werden kann.

Das Vorkommen von Atranorin in dieser Flechte ist neu.

Rhizocarpon geographicum (L.) DC. f. *geronticum* Ach.

In meiner früheren Mitteilung[1]) über die geographische Flechte habe ich die beiden Formen *lecanorinum* und *geronticum* zusammenbehandelt, da sie mit Ausnahme eines Falles, welcher die letztere Form vom Luisenberg (Böhmerwald) betraf, die gleichen Bestandteile enthielten, und zwar gelangten von der Form *geronticum* 520 g, von der Form *lecanorinum* 33 g sowie sehr kleine, nicht näher bestimmte Mengen der letzteren, welche bei Brand gesammelt wurde, zur Untersuchung. Was die angeführte Ausnahme betrifft, so ergab die betreffende Flechte neben Parellsäure und Rhizocarpsäure, die ja charakteristisch für *Rhizocarpon geographicum* sind, noch Spuren einer neuen Säure, welche ich Rhizocarpinsäure nannte, da letzterer Name,

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 510. Irrtümlich wurde dort die Form *geronticum* der anderen zugezählt. Auf S. 511, Zeile 6 von oben muß es heißen anstatt: Die zweite Form: „Eine zweite Probe der ersteren Form."

den ich vordem für ein vermeintliches Derivat der Rhizocarpsäure gebraucht hatte, durch die eingehendere Untersuchung dieser Säure seine Erledigung fand; denn da sich die Rhizocarpsäure als Estersäure der Norrhizocarpsäure erwies, so war damit die Existenz einer zwischen beiden Säuren rangierenden Säure, der Rhizocarpinsäure in früherem Sinne, ausgeschlossen.[1])

Ich habe damals die Vermutung ausgesprochen, daß die Rhizocarpinsäure, welche aus der Flechte vom Luisenberg erhalten wurde, vielleicht auch in der gleichen Flechte von anderer Herkunft vorkommen möchte und habe deshalb eine größere Menge derselben aus dem Roseggtal (Engadin) in Untersuchung genommen, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Auch von diesem Standort enthielt die Form *geronticum* nur Parell- und Rhizocarpsäure.

Die Untersuchung erfolgte zunächst in der früher angegebenen Weise, später jedoch in der Art, daß die Ätherlösung, welche bei fraglicher Extraktion erhalten wurde, einfach durch Destillation vom Äther befreit und der nunmehrige Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Benzol ausgekocht wurde. Dabei bleibt die größere Menge Parellsäure ungelöst, während der gelöste Teil derselben sich beim Erkalten der Benzollösung fast vollständig wieder abscheidet. Die hiervon getrennte Benzollösung wird sodann verdunstet und der Rückstand durch Umlösen aus kochendem Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Rhizocarpsäure wurde bei 179° gefunden. Diese Säure löst sich außerordentlich leicht in Benzol, die Parellsäure dagegen kaum in kaltem Benzol, so daß deren Trennung keinerlei Schwierigkeit darbietet, zumal als dieselben nicht zusammen kristallisieren.

0,1438 g bei 100° getrockneter Säure gaben 0,3765 g CO_2 und 0,0635 g H_2O.

---

[1]) Ich habe dies früher nicht näher angeführt, da ich fürchtete, dadurch in der Literatur leicht eine kleine Verwirrung herbeizuführen. Zopf hat es aber inzwischen (Ann. Chem. 346, 86) für notwendig gehalten, die Sache aufzuwärmen und damit glücklich eine solche Verwirrung zustande gebracht. So wird z. B. im Chem. Centralbl. I, 1886 (1906) die wirkliche Rhizocarpinsäure (dies. Journ. [2] 58, 511), die a. a. O. 517 näher beschrieben wurde und im Chem. Centralbl. I, 435 (1899) angeführt ist, für unreine Rhizocarpsäure bezeichnet.

Dieses Resultat entspricht vollkommen der früher für diese Säure gegebenen Formel $C_{28}H_{32}O_7$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	71,46	71,41 %
H	4,71	4,94 „ .

Wird der Rückstand der Benzollösung mit einem Überschuß von Sodalösung bei 50°—60° kurze Zeit behandelt, so verwandelt sich die Rhizocarpsäure unter Abspaltung von Alkohol in Norrhizocarpsäure und wird nun ein Überschuß von Salzsäure hinzugetropft, sodann ausgeäthert, so nimmt jetzt Kalium- oder Natriumbicarbonatlösung aus der Ätherlösung die obengenannte Säure auf, die aus diesen Bicarbonatlösungen zweckmäßig mittels Salzsäure und Äther gewonnen wird, wobei bei dem Verdunsten der Ätherlösung die Norrhizocarpsäure als ein bald kristallinisch erstarrendes Öl zurückbleibt. Da indes die Menge der so erhaltenen Norrhizocarpsäure zu gering war, um sie durch Umkristallisieren aus Alkohol etc. zu reinigen, so wurde sie verestert in der Art, daß eine alkoholische mit drei Tropfen Salzsäure versetzte Lösung einige Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wurde. Dabei bildete sich der Norrhizocarpsäurediäthylester, welcher sehr leicht kristallisiert und der nun durch Umkristallisieren aus Alkohol in langen haarfeinen Prismen vom Schmelzpunkt 171° erhalten wurde. Dieser Ester ist mit dem, der unter den gleichen Verhältnissen aus Rhizocarpsäure erhalten wird, identisch, nur wurde dessen Schmelzpunkt früher zu 159° gefunden.

0,150 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3975 g CO_2 und 0,074 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{36}O_7$:	Gefunden:
C	72,26	72,26 %
H	5,26	5,52 „ .

Die Bildung dieses Esters aus der Norrhizocarpsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{16}O_3.(COOH)_2 + 2\,C_2H_5.OH = C_{24}H_{16}O_3.(COOC_2H_5)_2 + 2\,H_2O.$$

Durch die Überführung von Norrhizocarpsäure in ihren Diäthylester findet abermals meine frühere für die Rhizocarpsäure aufgestellte Formel ihre Bestätigung.

Die Norrhizocarpsäure ist eine wesentlich stärkere Säure als die Rhizocarpsäure; wird das Gemisch beider Substanzen in Äther gelöst und diese Lösung mit Kalium- oder Natrium-

bicarbonatlösung geschüttelt, so geht die Norrhizocarpsäure in die Lösungen über, während die Rhizocarpsäure im Äther gelöst bleibt. Die Norrhizocarpsäure stimmt daher in diesem Verhalten mit der Rhizocarpinsäure überein, welche in dem *Rhizocarpon geographicum f. geronticum* vom Luisenberg aufgefunden wurde, unterscheidet sich aber davon durch ihre Löslichkeit, durch ihre Kristallform und den Schmelzpunkt.

Lepraria candelaris Schaerer.

Zopf[1]) beschwert sich darüber, daß ich in meiner Mitteilung[2]) über diese *Lepraria* nicht angeführt hätte, daß er dieselbe, welche mir 1880 von (dem jetzt verstorbenen) v. Ahles als die sterile Form von *Calicium chrysocephalum* erklärt wurde, als die *Lepraria candelaris* Schaerer erkannt habe. Ich bemerke dazu, daß ich zu der Erkenntnis, daß fragliche Flechte die genannte *Lepraria* sei, in den achtziger Jahren selbst kam, aber mit der Veröffentlichung meiner Untersuchung wartete, bis sich die Differenz in den Ansichten von v. Ahles und von mir über diese Flechte gehoben haben werde. Da v. Ahles 1898 keinen Widerspruch erhob, ging ich mit der betreffenden Veröffentlichung vor. In der bezüglichen Veröffentlichung war freilich Zopf 1895 mir zuvor gekommen, obgleich er nicht von mir ermächtigt war, sich über das von mir gesammelte, ihm von anderer Seite vorgelegte Flechtenmaterial öffentlich auszusprechen. Übrigens legte ich auf diese Bestimmung von Zopf keinen großen Wert, weil mir bekannt war, daß, wie auch Arnold mir zugab, der Begriff „*Lepraria candelaris*“ kein bestimmter sei. Möglich wäre auch, daß ich deshalb auf Zopfs Bestimmung nicht besonders hinwies, weil dieselbe durch ihre Veröffentlichung in Liebigs Annalen den betreffenden Interessenten schon bekannt sein durfte. Welchen Wert Zopf[3]) selbst auf diese Bestimmung legt, geht genügend daraus hervor, daß derselbe diese Flechte den Fachgenossen später unter dem Namen *Lepraria flava* Schreber *f. quercina* von neuem vorführte. Ich möchte hieran gleich anschließen, daß ich dessen *Caliciarin*,

[1]) Ann. Chem. 346, 126.
[2]) Dies. Journ. [2] 58, 534.
[3]) Ann. Chem. 338, 45.

welches Zopf in minimaler Menge aus dieser Flechte erhielt, die von einer alten Eiche stammte, in dem von mir untersuchten Material, das von über fünfzig alten Eichen stammte, nicht fand und deshalb glaube, daß Zopf beim Einsammeln der Flechte von einer grauweißen Leprarie mit erwischt hat, welche auf alten Eichen nicht selten angetroffen wird.

Da der Begriff „*Lepraria candelaris*“ unbestimmt ist, so war ich bemüht, denselben präziser zu gestalten, was insofern mir gelungen ist, als ich in dem Hauptanteil dieser Leprarie die sterile Form einer neuen Caliciumspezies erkannte, die ich *Calicium flavum* nannte und in diesem Journal [2] 62, 341 näher beschrieb. Ich füge jener Mitteilung noch bei, daß ich diese Flechte fruktifizierend auch auf alten Eichen im Zuffenhausener Walde fand.

Auch Zopf sprach sich in der Zwischenzeit darüber aus, daß diese gelbe Flechte die sterile Form eines *Caliciums* sei. Daß aber sämtliche Flechte, welche bisher als *Lepraria candelaris* galt, in Beziehung zu dem *Calicium flavum* stehe, möchte ich bezweifeln, wenn auch der oft bedeutende Unterschied in dem prozentischen Gehalt an Calicin noch nicht dagegen spricht. Sicherlich ist davon das *Cyphelium trichiale f. candelare*, Arnold verschieden, welches ebenfalls unter *Lepraria candelaris* verstanden wird. Auch diese Flechte enthält gleich dem *Calicium flavum* Calicin, wie ich[1]) vor nahezu zehn Jahren zeigte. Zopf[2]) bestätigt jetzt meinen Befund ohne auch meine frühere bezügliche Angabe im geringsten zu erwähnen. Es paßt daher der Schlußsatz, den Zopf in seiner Abhandlung mir widmet, nämlich daß ich in meiner späteren Publikation seine frühere Angabe ehrlicherweise nicht hätte ignorieren sollen, vorzüglich auf Zopf selber.

Feuerbach, Ende März 1907.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 534.
[2]) Ann. Chem. 346, 127.

Über Phenoltrisazobenzol;

von

Gustav Heller und **Otto Nötzel.**

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann in Leipzig.)

In dem soeben erschienenen Heft 9 der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft findet sich eine Abhandlung von Eug. Grandmougin und H. Freimann: Phenol-2,4,6-Trisazobenzol.

Es wurde schon vor einiger Zeit auf einem anderen Gebiete diese Verbindung aufgefunden, worüber später im Zusammenhang berichtet werden soll, und wir überzeugten uns dann, daß die Substanz auch aus Phenol in alkalischer Lösung erhalten werden kann. Merkwürdigerweise ist diese Beobachtung bisher noch unbekannt gewesen, namentlich ist es auffallend, daß Vignon[1]) mit negativen Erfolg nach der Verbindung gesucht hat. Tatsächlich entsteht die Substanz in reichlicher Quantität bei Einwirkung von drei Molekülen Benzoldiazoniumchlorid auf eine stark alkalische Phenollösung, da die alkoholischen Mutterlaugen von dem Auszug des Rohproduktes bei längerem Stehen allmählich immer mehr absetzen. Die Verbindung kristallisiert namentlich leicht aus Benzol und scheidet sich beim Abkühlen in Knollen, die aus feinen orangefarbenen Nadeln bestehen, ab.

Im übrigen wurden die Eigenschaften der Substanz der Angabe der oben genannten Autoren entsprechend gefunden.

0,1328 g Substanz gaben 23,8 ccm N bei 18° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_6O$:	Gefunden:
N	20,68	20,60 %.

[1]) Compt. rend. 138, 1279.

1. 0,1843 g Substanz gaben 0,4825 g CO_2 und 0,0787 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_6O$:	Gefunden:
C	70,9	71,40 %
H	4,43	4,74 „ .

2. 0,1596 g Substanz gaben 0,4185 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.

Gefunden:

C 71,51, H 4,60 %.

Um die Konstitution des Azokörpers, welche die genannten Autoren durch Vergleich des durch Reduktion erhaltenen salzsauren Triamidophenols mit derselben, aus Pikrinsäure gewonnenen Substanz ermittelten, chemisch mittels einer gut charakterisierten Verbindung sicher zu stellen, wurde mit Pikrinsäure folgendes Verfahren ausgearbeitet:

Ein Molekül Trinitrophenol wurde in eine Lösung von 9 Molekülen Zinnchlorür in der doppelten Menge konzentrierter Salzsäure eingetragen und dann auf dem Wasserbade bis zur völligen Reduktion erhitzt. Dann wurde die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen stärkster rauchender Salzsäure versetzt, worauf sich das Zinndoppelsalz des Triamidophenols in weißen Blättchen ausschied.

0,4 g dieser Verbindung wurden in 11 g Pyridin eingetragen, wobei sie sich in ein Öl verwandelten, und nun 3,4 g Benzoylchlorid unter Eiskühlung allmählich hinzugegeben. Bei gutem Umrühren wird das Öl allmählich kristallinisch und gleichzeitig scheidet sich salzsaures Pyridin ab. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt, das ausgeschiedene Produkt filtriert, mit verdünnter Natronlauge durchgerührt, nochmals filtriert und auf Ton abgepreßt. Die Verbindung wurde mit Alkohol verrieben, wobei eine schwer lösliche Substanz zurückblieb; wartet man hiermit zu lange, so werden die Verunreinigungen ebenfalls kristallinisch, und das Produkt läßt sich dann nur schwer reinigen.

Im anderen Fall kristallisierte die Substanz leicht aus heißem Eisessig in feinen weißen Nadeln vom Schmelzp. 256° und wurde durch die Analyse und Eigenschaften als Tetrabenzoyltriamidophenol erkannt, welches von O. Hinsberg und

L. v. Udranszky[1]) aus Triamidophenolchlorhydrat mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten wurde. Ausbeute 0,18 g.

0,1312 g Substanz gaben 8,80 ccm N bei 19° und 738 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{15}O_3N_3$:	Gefunden:
N	7,55	7,45 %.

Für die reduzierende Spaltung des Phenoltrisazobenzols, welches damals erst auf dem anderen, später zu beschreibenden Wege, erhalten worden war, standen uns nur 0,5 g zur Verfügung. Diese wurde in eine Lösung von 2,0 g Zinnchlorür in 5,0 g konzentrierte Salzsäure eingetragen und auf dem Wasserbade erhitzt, wobei Lösung erfolgte. Nach dem Abkühlen schieden sich 0,55 g salzsaures Anilin ab, und aus dem Filtrate nach Zusatz des doppelten Volumens rauchender Salzsäure 0,2 g Zinndoppelsalz. Diese wurden in derselben Weise benzoyliert, und die erhaltene Verbindung mit dem beschriebenen Tetrabenzoyltriamidophenol in allen Eigenschaften identisch gefunden.

Durch spätere Versuche wurde dann, wie schon erwähnt, der Azokörper auch aus Phenol dargestellt, und ferner gefunden, daß auch eine alkalische Lösung von Phenoldisazobenzol auf Zugabe eines weiteren Moleküls Diazoniumchlorids alsbald einen reichlichen Niederschlag der Trisazoverbindung gab, so daß die alkalische Lösung nach dem Ansäuern nur noch Spuren Substanz enthielt.

So wurden aus 3,1 g Phenoldisazobenzol, gelöst in 170 g Wasser und 5 g Ätzkali, auf Zugabe eines Moleküls Diazoniumchlorid (Temperatur 0°), 3 g Rohprodukt erhalten, die beim Auskochen mit der fünffachen Menge Alkohol zunächst 0,5 g Trisazokörper lieferten, während nach dem Abkühlen noch 1,0 g Substanz sich allmählich ausschied, die ebenfalls hauptsächlich aus Phenoltrisazobenzol bestand.

Die Acetylverbindung wurde auch dargestellt, und erwies sich als leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, und kristallisierte aus Alkohol in langen, sternförmig gruppierten gelbroten Nadeln vom Schmelzp. 165°.

---

[1]) Ann. Chem. 254, 257.

0,1013 g Substanz gaben 16,6 ccm N bei 17° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{30}H_{20}O_2N_6$:	Gefunden:
N	18,75	18,72 %.

Benzoylphenoltrisazobenzol wurde durch Benzoylieren mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung (1:20) erhalten. Nach Zusatz von Salzsäure schied sich die Verbindung zuerst ölig, dann kristallinisch ab; erhalten wurden 100 % des angewandten Azokörpers. Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich und sondert sich aus Alkohol in kurzen, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzp. 142° ab.

0,0907 g Substanz gaben 12,7 ccm N bei 13° und 774 mm Druck.

	Berechnet für $C_{31}H_{22}O_2N_6$:	Gefunden:
N	16,51	16,65 %.

Nach den neueren Untersuchungen von H. Goldschmidt und O. Löw-Beer[1]), Willstätter und Veraguth[2]), ferner K. Auwers[3]) kann kein Zweifel mehr vorhanden sein, daß die beschriebenen Acylverbindungen Phenolazoderivate sind, und daß auch die freie Substanz diese Konstitution besitzt, und nicht etwa ein Chinonhydrazon ist. Die Unlöslichkeit in wäßrigem Alkali spricht wie in anderen Fällen kaum dagegen, und im vorliegenden Falle dürfte auch sterische Hinderung die Salzbildung erschweren.

In konzentrierter Schwefelsäure wird das Phenoltrisazobenzol mit blaustichig roter Farbe gelöst; aber selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht sulfoniert, dagegen gelingt dies durch einstündiges Erwärmen mit 20 prozent. Oleum, in dem es sich mit violettroter Farbe löst. Die entstandene Sulfonsäure löst sich leicht in Wasser, läßt sich aber durch Chlorkalium und Chlornatrium gut ausfällen und färbt in saurem Bade Wolle schwach rötlich.

Leipzig, 10. Juni 1907.

---

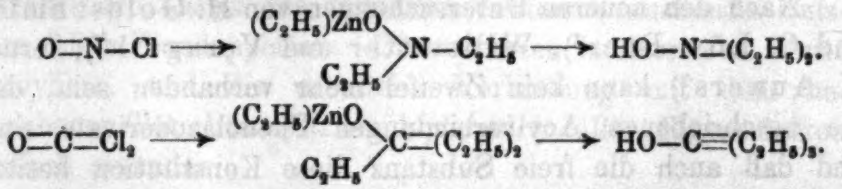
[1]) Ber. 38, 1106. [2]) Ber. 40, 1432.
[3]) Ber. 40, 2154.

Über die Einwirkung des Zinkäthyls auf Nitrosylchlorid;

von

Iwan Bewad.

Da die Gruppe (N=O) der Salpetrigsäureester mit Zinkalkylen, wie die Gruppe (C=O) der Aldehyde, Ameisensäureester usw. reagiert, so konnte man erwarten, daß dieselbe Gruppe (N=O) des Nitrosylchlorids ähnlich der Gruppe (C=O) des Phosgens und im allgemeinen der Chloranhydride von Carbonsäuren mit Zinkalkylen reagieren werde unter Bildung von β-Dialkylhydroxylaminen, ähnlich der Bildung von tertiären Alkoholen aus Chloranhydriden der Carbonsäuren, entsprechend folgendem Schema für Zinkäthyl:



Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt. Herr Stud. Miklaszewski hat auf meine Veranlassung einen Versuch mit Nitrosylchlorid und Zinkäthyl angestellt; dabei zeigte sich, daß die Substanzen tatsächlich unter Bildung von Produkten reagieren, die beim Zerlegen mit Wasser β-Diäthylhydroxylamin liefern.[1])

Nitrosylchlorid wurde nach Tildens Verfahren aus Königswasser dargestellt[2]), in ca. 2 cm breitem, unten zugeschmolzenem Rohre im Kältegemisch kondensiert und in einer drei- bis vierfachen Menge abgekühlten absoluten Äthers gelöst; diese ätherische Nitrosylchloridlösung wurde zu einer Lösung von 175 g Zinkäthyl in der gleichen Menge von absolutem Äther, der sich in einem Kolben von ca. 2 l Inhalt befand, gegossen; der Hals des Kolbens war durch einen doppeltdurchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Tropftrichter und durch dessen zweite Bohrung eine zur Ableitung der Gase dienende Röhre führte. Die Nitrosylchloridlösung wurde sehr vorsichtig unter Kühlen mit Eiswasser und tüchtigem Umschütteln des Kolbens hinzugetropft. Jeder Tropfen verursachte ein Zischen; dabei rauchte der Kolbeninhalt stark. Als 64 g Nitrosylchlorid zugegossen waren, wurde

---

[1]) Berichte der Naturforscher-Gesellschaft der Warschauer Universität. Sitzung der Abteilung Physik und Chemie vom 15. Jan. 1900.

[2]) Journ. chem. Soc., Neue Serie 12 (27), 630.

das Rauchen im Kolben bei weiterer Zugabe des Nitrosylchlorids nicht mehr bemerkt. Dem oben gegebenen Schema zufolge fordern 175 g Zinkäthyl 45 g Nitrosylchlorid, hier wurde aber ein beträchtlicher Überschuß des letzteren genommen, da bei der während einiger Stunden dauernden Operation eine beträchtliche Menge der Substanz wegen starker Flüchtigkeit verloren geht. Bei der Reaktion entwickelten sich keine Gase.

Nach Beendigung des Zutropfens der Nitrosylchloridlösung wurde der Kolben während einiger Stunden in kaltem Wasser, dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen; nach 40 Stunden wurde das Produkt mit Eiswasser zerlegt, zu welchem es vorsichtig unter tüchtigem Umschütteln zugegossen wurde; dabei erwärmte sich die Flüssigkeit unter Bildung eines Niederschlages von Zinkoxydhydrat und eines Gases (Äthan). Dann wurden die flüchtigen Produkte mit Wasserdampf abdestilliert; das aus zwei Schichten — der ätherischen und der wäßrigen — bestehende Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, die ätherische Schicht (A) abgetrennt, und aus der wäßrigen die Hälfte der Flüssigkeitsmenge auf freier Flamme (B) abdestilliert. Die nicht überdestillierte wäßrige Flüssigkeit (C) enthielt die salzsauren Salze der basischen Substanzen, die Destillate (A und B) neutrale Substanzen.

Das ätherische Destillat (A), mit $CaCl_2$ getrocknet, ging bis 40° (hauptsächlich bei 36°—37°) über, enthielt also nur Äther. — Das wäßrige Destillat (B), mit Pottasche gesättigt, schied ein Öl aus, das bei wiederholtem Fraktionieren außer der niedriger siedenden, Äther enthaltenden Portion, eine bei 77°—78,5° (hauptsächlich bei 78°) siedende Portion (6 g) gab, die ein bei 72°—73° siedendes, 81,29 % Jod enthaltendes Jodid bildete.

0,3954 g Substanz, mit CaO erhitzt, gaben 0,5954 g AgJ.

Berechnet für C_2H_5J: 81,41 % J.

Das bei 77°—78,5° siedende Öl war also Äthylalkohol.

Die nicht überdestillierte wäßrige Flüssigkeit (C) gab beim Eindampfen einen zähflüssigen Sirup, der im Exsikkator über Schwefelsäure und festem Alkali kristallinisch erstarrte; so wurden 38 g salzsaure Salze erhalten. Die aus dem Salze durch Ätzkali ausgeschiedene flüssige Base, mit festem Ätzkali getrocknet, siedete unter 760 mm Druck bei 130°—136°. Von neuem mit Baryumoxyd getrocknet, wurde die Base unter 8 mm Druck fraktioniert und dabei in drei Portionen zerlegt: 1. bis 39° (einige Tropfen), 2. 39°—41° und 3. 41°—45°.

Die bei 39°—41° siedende Hauptportion wurde näher untersucht; sie stellte eine farblose, ziemlich dicke, ölige, eigentümlich nach β-alkylierten Hydroxylaminen riechende, bitter und ätzend schmeckende Flüssigkeit dar, leichter als Wasser und in Wasser wenig löslich. Lösungen von Kupfersulfat,

Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Silbernitrat wurden von der Base in der Kälte energisch reduziert.

Die Analyse der Substanz ergab:

0,193 g Substanz gaben 0,3756 g CO_2 und 0,2148 g H_2O.

0,1585 g Substanz gaben 22,4 ccm N bei 16° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $(C_2H_5)_2NOH$:	Gefunden:
C	53,93	53,06 %
H	12,36	12,43 „
N	15,73	16,15 „.

Wie die Analysenzahlen zeigen, ist für Kohlenstoff eine zu niedrige Zahl gefunden; die Ursache davon ist die große Flüchtigkeit und schwere Verbrennlichkeit der Substanz, was im allgemeinen für β-Dialkylhydroxylamine charakteristisch ist.

Das salzsaure Salz der Base ist sehr hygroskopisch; im Exsikkator im Vakuum getrocknet, schmolz es bei 71°—73°.

0,178 g Substanz gaben 0,2028 g AgCl.

	Berechnet für $(C_2H_5)_2NOH.HCl$:	Gefunden:
Cl	28,29	28,2 %.

Mit Zinn und Salzsäure wurde die Base zu dem bei 55° bis 56° unter 749 mm Druck siedenden Äthylamin reduziert, dessen salzsaures Salz 32,31 % Cl enthielt.

0,152 g Substanz gaben 0,1982 g AgCl.

Berechnet für $(C_2H_5)_2NH.HCl$: 32,42 % Cl.

Die Eigenschaften der Base ließen keinen Zweifel, daß die durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Nitrosylchlorid gebildete Base β-Diäthylhydroxylamin ist, das mit dem früher von mir durch Reaktion von Salpetrigsäureestern mit Zinkäthyl[1]) erhaltenen identisch ist.

Die Ausbeute der Base (auf 45 g Nitrosylchlorid berechnet) beträgt 44 % der Theorie.

Die Bildung des in den neutralen Produkten gefundenen Äthylalkohols aus Zinkäthyl ist durch Entstehung von Zinkäthylat infolge der oxydierenden Wirkung von Luft oder Nitrosylchlorid zu erklären. Die beim Abdestillieren mit Wasserdampf von flüchtigen Reaktionsprodukten nicht überdestillierte Flüssigkeit enthielt die Zinksalze der Salzsäure und salpetrigen Säure, deren Bildung aus Nitrosylchlorid selbstverständlich ist.

Da die Bildung der Dinitroäthylsäure von Frankland[2]) aus Nitrosylchlorid und Zinkäthyl nicht unmöglich war, so wurde die nicht überdestillierte Flüssigkeit auf diese Säure geprüft, doch gelang es mir nicht, das charakteristische Kupfersalz der Dinitroäthylsäure zu erhalten; demnach ist diese letztere nicht in bemerkbarer Menge entstanden.

Warschau, Juni 1907.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 100—106 (1901); Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 427—473.

[2]) Ann. Chem. 99, 342.

Zur Alchemie bei den Arabern;

von

Eilhard Wiedemann.

Auf den folgenden Seiten sollen einige Beiträge[1]) zur Geschichte der Alchemie bei den Völkern geliefert werden, die sich der arabischen Sprache bedienten. Durch die hervorragenden Publikationen von Berthelot hat unsere Kenntnis auf diesem Gebiete eine große Bereicherung erfahren, indes bedarf es noch eingehender Forschungen, um ein richtiges Urteil über die Leistungen der muslimischen Gelehrten zu gewinnen, von denen das christliche Mittelalter gerade auf diesem Gebiete in so hohem Grade abhängig ist.

Die folgenden Mitteilungen haben vielleicht auch dadurch Interesse, daß sie zum großen Teil bisher nur arabisch publizierten Schriften bezw. Handschriften entnommen sind. Bemerken möchte ich noch, daß die Verwendung von Übersetzungen zu historischen Untersuchungen in vielen Fällen nur mit Vorsicht geschehen kann. Ich habe bei meinen Studien das große Glück gehabt, daß einer unserer hervorragendsten Orientalisten, der auch lebhaftes Interesse für die Realien besitzt, mein verehrter Freund und Kollege Prof. Dr. G. Jacob in Erlangen mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Indes ist es doch nicht ausgeschlossen, daß bei so schwierigen und oft schlecht übermittelten Texten, wie den chemischen, wo vielfach die Lexika versagen, hier und da die Meinung des Autors nicht ganz getroffen wurde.

In einem früheren Beitrag[1]) habe ich vor allem auf Grund von Nachrichten in einem Werk von *Ibn Chaldûn* und in der Kosmographie von *al Dimaschqî* die Stellung orientalischer Ge-

[1]) Mehrfach werde ich eigene Arbeiten auf diesem Gebiete zu zitieren haben als Beiträge 1 u. s. f.; erste ist in den Sitzungsberichten der physikalisch-medizinischen Sozietät zu Erlangen 1902 erschienen, die folgenden 1905, 1906, 1907.

lehrten gegenüber der Transmutationslehre behandelt, die der als Alchemie bezeichneten Wissenschaft zugrunde liegt.[1])

Das folgende soll einige weitere Beiträge zur Geschichte der Alchemie liefern und behandelt:

I) in der Einleitung Grundgedanken der Griechen und Araber über die Entstehung und die Konstitution der Metalle.

In II) werden einige Anschauungen arabischer Gelehrter über die Metallverwandlungen mitgeteilt.

In III) ist die Übersetzung des Abschnittes über Alchemie aus der Encyklopädie von *al Sachâwî* gegeben.

IV) enthält die Übersetzung der Schrift *al Fârâbî*'s über die Notwendigkeit der Alchemie.

V) gibt eine Anekdote über die Ursache für das Verschwinden der Kenntnis der Alchemie.

I. Einleitung.

Entstehung und Konstitution der Metalle.

Um den Gedankengang in den folgenden Ausführungen leichter verständlich zu machen, möchte ich im Anschluß an Berthelot[2]) kurz die bei den griechischen und arabischen Alchemisten herrschenden Ansichten charakterisieren; Berthelot hat sich die Mühe gegeben, das Wesentliche herauszuschälen: In allen den mystischen Erklärungen und den Symbolen, welche die Alchemisten anwenden, lassen sich doch die Hauptanschauungen ihrer Philosophie erkennen, die auf eine kleine Anzahl klarer, einleuchtender Ideen zurückgehen, und die mit manchen Anschauungen unserer Zeit sich decken.

Alle Körper in der Natur sind aus ein und derselben Grundsubstanz gebildet, sie unterscheiden sich also nicht in

---

[1]) Nicht alle Werke, die den Titel *al Kîmijâ* führen, handeln von alchemistischen Dingen; es gibt auch Büchertitel wie Alchemie der göttlichen Glückseligkeit, Alchemie der Nützlichkeit u. a. m. (H. Ch. Bd. 5, S. 285). Ferner ist von dem Philosophen *al Kindî* folgender Titel überliefert: Über die *al Kîmijâ* des Parfüms (al Fihrist S. 261).

[2]) M. Berthelot, Les origines de l'Alchimie, S. 279, Paris 1885. Vgl. auch H. Kopp, Beiträge zur Geschichte der Chemie. 3. Stück. Braunschweig 1875.

ihrem Wesen, sondern nur in ihren accidentellen Eigenschaften, wie das besonders in der pseudepigraphischen Schrift des Aristoteles über die Mineralien (de lapidibus), die in der späteren Zeit immer und immer wieder den Betrachtungen zugrunde gelegt wird, ausgeführt ist. Um einen bestimmten Körper wie das Gold zu erhalten, muß man ihm analoge Körper, die sich von ihm nur durch irgend eine Eigenschaft unterscheiden, behandeln, um ihnen das, was sie im speziellen charakterisiert, zu nehmen, d. h. sie sollen auf ihre Urmaterie, das Quecksilber der Philosophen, zurückgeführt werden. Man kann dieses aus dem gewöhnlichen Quecksilber gewinnen, wenn man ihm seinen flüssigen Zustand, d. h. eine wäßrige Substanz, ein flüssiges bewegliches Element, nimmt, das es verhindert, die Vollkommenheit zu erreichen. Man muß es auch fixieren, ihm seine Flüchtigkeit nehmen, d. h. eine Luftart, die es enthält. Einige lehren, daß man es auch von einer erdigen Substanz, einer groben Schlacke befreien muß, die sich seiner vollkommenen Verfeinerung entgegenstellt. Gerade wie mit dem Quecksilber verfährt man auch mit dem Blei, dem Zinn, d. h. man sucht von jedem Metall seine individuellen Eigenschaften zu entfernen, vom Blei die Schmelzbarkeit, vom Zinn den ihm eigenen Schrei beim Biegen, auf den immer wieder hingewiesen wird.

Hat man so die Grundsubstanz aller Metalle hergestellt, nämlich das Quecksilber der Philosophen, so braucht man sie nur noch mit Schwefel und Arsen (arabisch *Zarnich*) zu färben. Unter letzterem Ausdruck faßt man die metallischen Schwefelverbindungen[1]) zusammen, sowie verschiedene entzündbare Körper und die Quintessenzen, von welchen die Philosophen behaupten, daß sie sie aus ihnen dargestellt hätten. In diesem oder ähnlichem Sinne nahmen die arabischen Alchemisten an, daß die Metalle aus Schwefel und Quecksilber gemischt seien. Die Färbemittel für Gold und Silber sollen im Grunde dieselbe Zusammensetzung haben. Sie bilden den philosophischen Stein oder das auf die Substanzen zu werfende Pulver (*ξήριον*).

Die Entstehung der Metalle und der Mineralien

[1]) Bei den arabischen Mineralogen sind unter *Zarnich* die Schwefelarsenverbindungen Realgar und Auripigment verstanden.

wird sehr ausführlich von den verschiedenen Kosmographen behandelt: so von *al Qazwînî* (arabischer Text herausgegeben von Wüstenfeld, Göttingen 1849; übersetzt ist Teil 1 bis inklusive der Metalle von Ethé, Leipzig 1868, der Abschnitt über die Steine ohne die Metalle von J. Ruska, Programm der Heidelberger Oberrealschule 1895/96)[1]), von *al Dimaschqî* (herausgegeben von Mehren, Text Petersburg 1866, Übersetzung Kopenhagen). Eingehende Erörterungen enthalten die Schriften des *Ichwân al Safâ*, der Getreuen, der lauteren Brüder, vor allem deren Naturanschauung und Naturphilosophie, herausgegeben von F. Dieterici 1876. Auch an zahlreichen anderen Stellen finden sich mehr oder weniger ausführliche Angaben, so in den *Ajin-i-Akbarî* von *Abu'l Fazl* (Übersetzung von Blochmann und Jarrett, Calcutta 1868 flg.).

Bei den Mineralien gibt *Qazwînî* an, daß sie aus dem Regenwasser und den im Schoß der Erde eingeschlossenen Flüssigkeiten entstehen, falls sie durchsichtig sind, oder aus einer Mischung des Wassers mit der Erde, wenn in diesen eine Klebrigkeit vorhanden ist und die Hitze der Sonne in hohem Grade einwirkt. Dabei kommen auch astrologische Betrachtungen in Frage. Indem eine Reihe von Leuten sagt, die Verschiedenheiten der Farben sei eine Folge der Grubenhitze und ihrer geringeren oder größeren Intensität. Andre glauben, daß sie von dem Licht der Sterne herrühre, welches auf diese Arten von Edelsteinen hinweise und den Stellen, auf die ihre Strahlen auf diese Gegenden fallen. So glauben sie, daß die schwarze Farbe dem Saturn, die grüne dem Jupiter, die rote

---

[1]) An einer anderen Stelle spricht *Qazwînî* (Bd. 2, S. 6) allgemein über die Fundorte der Mineralien. Die Stelle lautet: Über den Einfluß des Landes auf die Mineralien, Pflanzen und Tiere. Von den Mineralien entsteht das Gold nur in Sandwüsten und in weichen Bergen, das Silber, Kupfer, Blei und Eisen entsteht nur in Gesteinen, die mit weicher Erde gemischt sind, der Schwefel nur in feurigem Erdreich, das Quecksilber nur in wäßrigem Erdreich, die Salzarten verfestigen sich nur in salzigem Erdreich, die Alaun- und Vitriolarten entstehen nur in adstringierendem, Pech und Naphta nur in öligem. Die Bildung der Steine, denen besondere Eigenschaften anhaften, ihre Gruben (Fundstellen) und ihre Entstehungsursachen kennt nur Gott — erhaben ist er. —

(Zu *Sabacha* vgl. Beiträge 6, S. 45. Das Werk *Lisân al 'Arab* definiert: *Sabacha* ist ein Land voll Salz und emporsickerndem Wasser.)

dem Mars, die gelbe der Sonne, die blaue der Venus, die bunte dem Merkur und die weiße dem Mond zukomme.

Sehr übersichtlich sind diese Anschauungen bei *al Dimaschqî* (Text S. 55, Übersetzung S. 61) wiedergegeben. Das Grundprinzip (die Wurzel) der sieben Metalle ist das Quecksilber.

Das Quecksilber entsteht aus dem Wasser der Atmosphäre, das in die Gruben, die Schwefel enthalten, eindringt. Diese Gruben haben die Eigenschaft, eine Koagulation (ein Erstarren *Iǵmâd*) des Wassers zu bewirken, indem sie schweflige Teile auflösen. Es entsteht eine Materie, die in der Mitte zwischen dem Mineral und dem Wasser steht: das Quecksilber. Diese Materie ist für die Metalle, was der Samen für die Tiere und das Korn für die Pflanzen ist.

Schwefel, der nach *al Dimaschqî* u. a. mit ein Ausgangspunkt des Quecksilbers ist, soll folgendermaßen entstehen. Wenn das in der Grube angesammelte Wasser erhitzt wird, so verwandelt sich seine Kälte in Dämpfe und die an der Oberfläche sich vereinenden Teile werden konsistent und bilden einen warmen und trockenen Stein, den das Feuer, wenn es ihn trifft, löst und verflüssigt. Seine Gesamtanschauung faßt *Dimaschqî* folgendermaßen zusammen: Schwefel und Quecksilber sind die Wurzeln aller Metalle, die schmelzbar und hämmerbar sind. Ihre Unterschiede rühren von der größeren oder kleineren Menge des Schwefels her und den Dingen, die der Substanz des Schwefels in der Grube beigemischt sind, nämlich den Dingen mit salzigem, bitterem, scharfem und erdigem Geschmack und der Verminderung und Vermehrung beim Kochen. Und Gott weiß es.

Dimaschqî unterrichtet uns auch über die Ansichten des bekannten *Ibn al Waḥschîja*[1]), die dieser niedergelegt hat in

[1]) Über *Ibn al Waḥschîja* hat besonders eingehend gehandelt Chwolson. Er lebte in der zweiten Hälfte und gegen Ende des dritten Jahrhunderts. Sein Hauptwerk heißt „Die nabatäische Landwirtschaft." Über dasselbe hat sich eine lebhafte Diskussion entsponnen (vgl. Beiträge V, S. 434). Chwolson hat die Schrift jedenfalls sehr überschätzt, von anderen Seiten wird ihr jeder Wert abgesprochen. Indes sind hervorragende Orientalisten neuerdings der Ansicht, daß *Ibn al Waḥschîja* vorislamische aramäische Bücher benutzt hat, die Titel wie „Werk Adams", „Werk von Seth" tragen, und daß sein Werk größere

dem Werke der Transformationen[1]) (*Kitâb al Ta'âfîn*)[2]), das er Geheimnisse der Sonne und des Mondes nannte und das von der Natur und der Entstehung der Mineralien, Pflanzen und Tiere handelt.

Nach *Ibn al Waḥschîja* sollen sich die kondensierten Flüssigkeiten in den Höhlen des Erdinnern mit den Ausdünstungen der Erde vereinen. (Er erwähnt aber nicht die Mitwirkung des Schwefels.) *Ibn al Waḥschîja* bemerkt noch, daß das Quecksilber das Prinzip aller Metalle und ihre Mutter ist, wie der Schwefel ihr Vater, wegen seiner Trockenheit, seiner männlichen Eigenschaft und seiner Aktivität, verglichen mit Feuchtigkeit, der weiblichen Eigenschaft und Passivität [des Quecksilbers].

Ferner ist das Urprinzip aller Steine und aller im Erdinnern entstehenden Substanzen die Feuchtigkeit, die durch die Hitze im Erdinnern verändert wird. Er vergleicht die Bildung der Mineralien mit derjenigen des Menschen aus dem Samen, d. h. einer Flüssigkeit, die durch die Wärme der Eingeweide, die selbst die Wärme des Menschen ist, sich entwickelt (vgl. *al Dimaschqî*, Text S. 78, Übersetzung S. 91).

Nahe mit den obigen Anschauungen hängen auch die in

Beachtung verdient. Eine Untersuchung nach der sachlichen Seite wäre sicher von Interesse. Zu *Ibn al Waḥschîja* vgl. C. Brockelmann, arab. Literaturgeschichte, Bd. 1, S. 242, dort findet sich auch die auf *Ibn al Waḥschîja* bezügliche Literatur. D. Chwolson, die Ssabier und der Ssabismus, Bd. 2, S. 710, Petersburg 1856.

[1]) Der Titel des Werkes heißt bei H. Chalfa, Bd. 1, S. 281: Geheimnisse der Sonne und des Mondes über die natürliche Magie [*al Niranǧiât*].

[2]) Das Wort *Ta'fîn* spielt in der Alchemie eine Rolle; es heißt wörtlich „Faulen", dann feine Verteilung. Definiert wird es bei *Ibn Chaldûn* (Prolegomenen, Bd. 3, Text S. 204, Übersetzung S. 221). Bei der Zusammensetzung des Elixirs heißt es dort: Sie geschieht nur durch die Vermählung (*Tazwîǧ*) und die feine Verteilung (*Ta'fîn*). Die Vermählung ist das Vermischen des Groben mit dem Feinen. Fein verteilen ist das in Bewegungsetzen und das Reiben; und zwar bis ein Teil mit dem anderen gemischt ist und sie ein einziges werden, eine Mischung, bei der keine Mischung (d. h. keine gesonderten Teile) zu konstatieren ist, und die man nicht aufheben kann, wie bei einer Mischung mit Wasser. Der Prozeß des *Ta'fîn* wird auch von *Gâbir* besprochen (vgl. Berthelot, L'Alchimie arabe. Text 141, Übersetzung S. 171).

den *Ajin-i-Akbarî* von *Abu'l Fazl* (Übersetzung von Blochmann und Jarrett, Bd. 1 S. 38) gegebenen zusammen. Sie gehen dem bekannten Abschnitt über die spezifischen Gewichtsbestimmungen durch *al Bêrûnî* voraus und rühren wahrscheinlich ebenfalls von diesem großen Gelehrten her, wenigstens weist darauf hin, daß in dem betreffenden Abschnitt das Quecksilber nicht zu den sieben Metallen gezählt wird, es sind dies Gold, Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Eisen, Chârsînî. Letzteres ist eine Bronze (vgl. Beiträge 4 S. 404). In den *Ajin-i-Akbarî* heißt es: „Diese sieben Metalle heißen die sieben Körper und Quecksilber heißt die Mutter der Körper und Schwefel der Vater der Körper." Gerade so heißt es in der Schrift *al Bêrûnî*'s über das Verhältnis, das zwischen den Metallen und den Edelsteinen in den Volumen besteht, die uns handschriftlich erhalten ist (S. 33, vgl. Beiträge 8. S. 163). „Das Quecksilber gehört nicht zu den Metallen; bei denen, die über die Mineralien schrieben, ist es die Mutter der Metalle und der Schwefel der Vater. Seine Teilchen hängen nicht fest zusammen und es erstarrt nicht im Feuer, sondern flieht es." Ich möchte nicht unterlassen zu bemerken, daß diese Schrift *al Bêrûnî*'s wohl zu dem wissenschaftlich Bedeutendsten gehört, was wir von muslimischer Wissenschaft besitzen.

Die Betrachtungen in den *Ajin-i-Akbarî* gehen von den vier aristotelischen Elementen aus. Erwärmtes Wasser steigt auf und mischt sich mit der Luft und bildet Dämpfe (*Buchân*), mit Luft gemischte erdige Teile erzeugen den Rauch (*Duchân*; der persische Text behält die arabischen Worte bei). Aus diesen entstehen dann je nach den Mischungsverhältnissen und den äußeren Bedingungen Quecksilber, Schwefel, Arsenik und Naphta. Nur die beiden ersten sind nach *al Bêrûnî* Komponenten der Metalle. Es heißt dann noch: „Das Quecksilber halten sie für den Geist, Arsenik und Schwefel für etwas ähnliches wie die Seele". (Diese Übersetzung entspricht dem persischen Text genauer als die englische.)

II. Stellung verschiedener Gelehrten zur Möglichkeit der Metallverwandlung.

Zwei wesentlich verschiedene Anschauungen waren hier vertreten. Die einen hielten die Metallverwandlung für un-

möglich, die anderen für möglich. Der Unterschied war dadurch bedingt, daß die einen annahmen, daß die Metalle sich nur in ihren accidentellen Eigenschaften unterscheiden, die anderen, daß sie in ihrem Wesen verschieden seien.

Eine Übersicht über die verschiedenen Ansichten gibt *H. Chalfa* in seinem Lexikon Bd. 4 S. 270, in dem er sich an die Ausführungen von *al Ṣafadî*[1]) anschließt, der das Gedicht *Lâmîjât al 'Aǧam* (das auf l sich reimende Gedicht der Nichtaraber, Perser) kommentierte. Letzteres rührt von dem Dichter, Gelehrten und Staatsmann *al Ṭuġrâî*[2]) her. In diesem Gedichte müssen sich alchemistische Ausführungen finden. Von demselben Verfasser sind auch sonst entsprechende Schriften, so über den Stein der Weisen erschienen. Nach Gildemeister (Z. S. D. M. G. Bd. 30 S. 534) ist *al Ṭuġrâî* identisch mit *Artephius*, dessen clavis majoris sapientiae König Alphons aus dem Arabischen übersetzen ließ. Das Werk ist wahrscheinlich die Schrift: Schlüssel der Barmherzigkeit und die Leuchten (Lampen) der Weisheit in (H. Ch. Bd. 6 S. 4) der *al Kîmijâ*. Eine Handschrift findet sich in Paris in der Nationalbibliothek (Katalog Nr. 2641). Eine andere Schrift, „die Beweise des Begehrens nach den Zeugen" d. h. für die Richtigkeit der Alchemie), verteidigt die Alchemie gegen *Ibn Sînâ* (Landberg, Brill. 486).

Im Anschluß an *Ibn Chaldûn*'s Prolegomenen habe ich selbst (Beiträge 1) die Ansichten von *al Fârâbî* (vgl. unten), *Ibn Sînâ* und *al Ṭuġrâî* charakterisiert. Ersterer nimmt an, daß die Metalle sich nur in ihren accidentellen Eigenschaften unterscheiden (vgl. weiter unten). Nach *Ibn Sînâ* sollen die Differenzen der Metalle von Gott geschaffen sein, wir können sie daher nicht chemischen Operationen unterwerfen; zur Widerlegung dieser Ansicht betont *al Ṭuġrâî*, daß die chemischen Operationen nicht den Zweck haben, eine spezifische Differenz zu erzeugen, sondern nur die Metalle in einen Zustand überzuführen, der sie fähig macht, die Differenz aufzunehmen. *Ibn Chaldûn*'s

[1]) Zu *al Ṣafadî* vgl. Brockelmann, Bd. 2, S. 31.

[2]) Zu *al Ṭuġrâî* vgl. Brockelmann, Bd. 1, S. 247. Das Gedicht *Lamîjât* ist auch herausgegeben worden, ebenso der erwähnte Kommentar; ich hoffe, noch einmal auf ihn zurückkommen zu können.

eigene Gründe gegen die Alchemie sind mehr allgemeiner Natur.

Als Vertreter der Ansicht, daß die Metallverwandlung unmöglich sei, tritt uns einer der ersten großen arabischen Philosophen *al Kindî* entgegen. *Masûdî* berichtet, daß *al Kindî* hierüber eine Abhandlung verfaßt hat mit dem Titel: „Über die Nichtigkeit der zuversichtlichen Behauptung derer, die erklären, daß Gold und Silber noch in anderer Weise, als aus ihren Fundgruben gewonnen werden könne". Dabei erörtert er, daß die Menschen unmöglich das tun können, was die Natur durch ihre Tätigkeit für sich allein bewirkt; dabei bespricht er die Lügen und Kniffe der Vertreter dieser Kunst (vgl. Beiträge 2).

Von den Ansichten über die Alchemie von *al Kindî*, der wohl nach 870 starb, scheinen uns fast nur die obigen allgemeinen Angaben erhalten zu sein. Von seinem Zeitgenossen *al Ǵâḥiẓ* (gest. 869)[1]) besitzen wir eine ausführlichere Erörterung.[2]) Das Ergebnis seiner Betrachtungen ist, daß man sich wohl die Möglichkeit der künstlichen Herstellung des Goldes denken könnte, daß sie aber praktisch unmöglich sei. Dieser Polyhistor hat unter anderem ein Tierbuch (*Kitâb al Ḥajawân*) verfaßt, unter dem wir uns aber nicht eine Zoologie im modernen Sinne des Wortes denken dürfen. Es ist vielmehr wesentlich aus philologisch-historischem Interesse hervorgegangen und gibt bei den einzelnen Tieren eine Fülle der verschiedensten Notizen. In dem Abschnitt über die Fliegen wird auch deren Entstehung aus Bohnen besprochen, d. h. ohne daß ein männ-

---

[1]) Vgl. Brockelmann, Literaturgeschichte Bd. 1, S. 152. Das Werk ist neuerdings arabisch in *Bûlâq* gedruckt. Die von uns dem wesentlichen Inhalt nach mitzuteilende Stelle steht Teil 3, S. 116 u. flgde.

[2]) Bei der Bearbeitung des folgenden Stückes habe ich mich außer der Hilfe von Hrn. Prof. Dr. Jacob der Unterstützung von Hrn. Prof. Dr. Geyer in Wien zu erfreuen gehabt, der u. a. die betreffende Stelle in dem gedruckten Werke mit der stark abweichenden Handschrift in der Wiener Hof- und Staatsbibliothek zu vergleichen die Güte hatte, sowie von Hrn. Prof. Dr. de Boer in Amsterdam, der bei seiner Kenntnis der islamischen Philosophie wesentlich bei der Aufklärung dunkler Stellen half. Allen sei auch hier bestens gedankt.

liches und weibliches Individuum zusammenwirken. Daran anschließend, werden ähnliche Fälle erörtert, wie die Erzeugung der Würmer aus Kot; das gibt *al Ǵâḥiẓ* Gelegenheit, einen Exkurs darüber zu machen, daß die Magier (Parsen) ihre Exkremente mit Staub bedecken und nicht Cloaken benutzen, um so die Erde, eines der Elemente, aus denen die fünf, bezw. 6 Welten entstehen, zu ehren. Hierher gehört auch die Entstehung der Wespen aus dem Mark der Palmen u. a.

Philosophische Betrachtungen über die Arten des Möglichen und des Unmöglichen und über die Art, wie man Kenntnis von den Dingen erhält, schließen sich an und es wird etwa so fortgefahren: Über das wahre innere Wesen der Dinge belehrt uns nicht der Augenschein (*Ẓâhir al Raj*) oder die gewöhnliche Ansicht; diese belehrt uns nur über äußere Verhältnisse und das mehr oder weniger Nützliche; gibt uns aber kein Wissen von dem Reinen und Grundlegenden (?). Dann heißt es:

Dies ist so wie das Entstehen des Glases aus dem Sand (*Raml*) und der Unfähigkeit des Messing (*Schibh*) und Quecksilbers, sich in die Natur des Goldes und Silbers zu verwandeln[1]), während doch das Quecksilber dem flüssigen Silber ähnlicher ist, als der Sand dem pharaonischen Glase[2]), und das Messing aus Damaskus dem lauteren (*abrîz*)[3]) Golde ähnlicher ist, als der Sand den Bruchstücken des reinen, unbeschmutzten und klaren Glases. Wunderbar ist, daß das Glas, obgleich es künstlich erzeugt ist, dem Gold in vielen vorzüglichen Eigenschaften gleicht, da weder das Wasser, noch

---

[1]) Der Sinn ist etwa der: Nach der gewöhnlichen Meinung oder nach dem Augenschein sollte man meinen, Glas könnte nicht aus Sand entstehen, wohl aber Gold aus Messing usw. Es verhält sich aber anders.

[2]) Das pharaonische Glas wird öfters erwähnt; so heißt es von einer Glocke mit harmonischen Klängen, daß sie aus Messing, das mit pharaonischem Glas verarbeitet war, bestand. Es ist wohl das schon bei den Griechen weit berühmte alexandrinische Glas gemeint.

[3]) Der Gegensatz liegt darin, daß das künstliche Glas unveränderlich, dagegen Silber und Eisen veränderlich sind.

Hierher gehört die folgende Bemerkung von *al Dimaschqî* (Text S. 54, Übers. S. 60): Das Eisen ist das härteste und dauerhafteste Metall und dasjenige, das dem Feuer am stärksten widersteht, aber auch dasjenige, das sich am leichtesten in Staub verwandelt.

die Erde seine Natur verändert, während das Silber, welches nicht künstlich hergestellt ist (nach dem Wiener Text *muwallada*) [wie Glas], sich vergraben in nicht allzulanger Zeit in Erde verwandelt, und bei dem Eisen geht das schnell und nicht langsam von statten.

Es wird behauptet, daß der Unterschied zwischen jenen beiden Körpern nur darauf beruhe, daß jeder Gegenstand, der in der Welt Wurzel und Gährung (*Chamîra*) hat (d. h. ursprünglich oder urwüchsig ist), sich anders verhält als ein Gegenstand, der nur äußerlich aufgetragen oder angeheftet usw. ist (d. h. künstlich von Menschenhand hergestellt ist). Das Gold müsse eines der Elemente sein (*Rukn*)[1]), und zwar von jeher seit die Luft, das Wasser, das Feuer und die Erde bestehen. Verhielte es sich aber so, so sei es gänzlich ausgeschlossen, daß der Mensch etwas ihm gleiches erzeugen könne. Wäre aber das Gold in der Tiefe der Erde entstanden, dadurch, daß es Stoffe (*Ǵawâhir*) angenommen von der Erde und von der Luft, welche sich in ihren Hohlräumen befinden, und von dem ihr beigemischten Wasser und von dem in ihr eingeschlossenen Feuer, und zwar entsprechend dem Maß der Länge der verflossenen Zeit und dem Maß der Einwirkungen der Tierkreiszeichen[2]), (wäre also das Gold nur das Resultat von Stoffen, die auf dieser Basis erworben sind) so könne niemals das Gold auf eine andere Weise, als auf die eben erwähnte, erzeugt werden.

Um dies zu erläutern und lächerlich zu machen, werden die entsprechenden Konsequenzen für die Bildung einer Maus gezogen. Es heißt:

Man sagt diesen: Meint ihr wohl (nach dem Augenschein), daß eine Maus aus der Lende einer männlichen und dem Mutterleib einer weiblichen entstehe? und behauptet Ihr, daß sie eine Maus sei infolge des Einflusses der himmlischen, luftigen und irdischen Dinge, und daß sie das Resultat hiervon sei, wobei eine zeitlang die Attribute der Begattung nachwirken? Dann finden wir eine andere Maus, die gebildet wird

---

[1]) In der Erde, Luft usw. sind ja gewisse Elementarstoffe bezw. Eigenschaften enthalten, die sich im Innern der Erde zusammenlagern.

[2]) Hier spielen astrologische Beeinflussungen hinein vgl. S. 68).

aus den Mutterleibern der Erdarten durch die Bebrütung durch die Luft und die Befruchtung durch das Wasser, die Einflüsse der himmlischen und luftigen Dinge, und dann wird die Zeit dies alles zu einer Ursache für eine Maus, die der ersten ähnlich ist, machen und demgemäß alles, was wir aufzählen. Und warum sollte es unmöglich sein, daß der Mensch sie aus den hundert Naturen und hundert Eigenschaften zusammenmischt (*jachliṭ* nach der Wiener Handschrift) unter Anwendung der verschiedensten Methoden[1]) gerade so, wie es bei dem wertlosen (*sâqiṭ*) Abfall (*nâṭif*) durch die Hand des Arbeiters in dem Schmelztiegel des Messings geschieht, bis der Arbeiter ihm die bestimmte Farbe gegeben und es nutzbar gemacht hat.[2]) Dann bearbeiten es die Männer, tun hinzu und nehmen fort, bis es goldig unter dem Einfluß des künstlichen (*muwallad*) *Nûschâḏir* (Salmiak) und der schwarzen Steine wird.

Al Ġaḥiẓ bemerkt nun, man könnte etwa sagen, daß die Darstellung des Goldes ihrem Wesen nach für den Verstand eine unerschütterliche Tatsache sei, daß sie dauernd von der Vernunft angenommen werde und der Theorie nach nicht unvernünftig sei [sie müßte also eigentlich möglich sein]; er fügt aber hinzu, er habe gefunden, daß seit die Welt und die Menschen in ihr existierten, sich die letzteren eifrigst mit diesem Gegenstande beschäftigt hätten, und fährt etwa fort: Könnte diese Sache nach der Methode der Summierung, der Subtraktion, der Zusammensetzung und der Übereinstimmung herauskommen, so hätte sie seit tausend und aber tausend Jahren zu Tage kommen müssen, da dieser [zur Erzeugung des Goldes nötige] Zeitraum kleiner ist, als derjenige, seitdem die menschlichen Gemeinschaften datieren (was man annehmen muß und was nicht widerlegt ist), und da nicht erwiesen ist, daß es unvernünftig wäre anzunehmen, daß das Gold nur da entsteht, wo es gefunden wird.

Al Ġâḥiẓ bemerkt dazu ferner, daß daraus, daß uns der Vorstellung nach die Existenz eines Dinges nahe liegt, noch nicht folgt, daß diese Existenz auch eine wirkliche ist, und

---

[1]) Diese Methoden sind einzeln aufgezählt.

[2]) Das dürfte etwa der Sinn der Stelle sein.

daraus, daß die Existenz in der Vorstellung fern liegt, noch nicht ihre Unmöglichkeit folgt.

Er gibt nun die Gründe eines Vertreters der Ansicht, daß Gold so schwer darzustellen ist, an und erörtert sie:

Für das Gelingen dieses Werkes ist erforderlich, daß dazu die Naturen der Erde, des Wassers und des Feuers in Bereitschaft gesetzt sind, sowie die Bewegungen des Himmels und die Länge der Zeit in bestimmtem Betrag vorhanden sind; falls aber diese Vorbedingungen nicht zusammentreffen und diese Dinge nicht genau erfüllt sind, so kann die Erschaffung des Goldes nicht vollendet werden. Demgemäß kann es bisweilen vorkommen, daß ein Mann das Glück hat, daß er die verschiedenen Eigenschaften so vereinigt[1]), daß er sie in entsprechenden Mengen mischt und kocht und sie eine entsprechende Zeit behandelt, daß sie ferner von einem bestimmten Maß der himmlischen Bewegung beeinflußt werden und daß sie die Welt gemäß der dieser innewohnenden Konstellation in sich aufnehmen. Einiges, was dem Mann zuteil wird, rührt vom Zufall her, anderes dagegen führt er absichtlich herbei. Ist alles zusammengekommen, so entsteht daraus das Gold. Das ereignet sich [nur einmal] in 5000 Jahren.

Nun will der, der das Werk ausgeführt hat, es wiederholen. Er kann aber nicht wieder die gleichen Mengen der Naturen dieser Eigenschaften erzeugen und nicht die Mengen, dessen, was er in jener Zeit absichtlich erstrebte, festhalten[2]), auch irrt er sich in dem, was ihm zufällig entgegentrat, auch üben nicht dieselben Bewegungen des Himmels und nicht dieselbe Konstellation der Welt einen Einfluß aus; so daß er nicht von neuem das Resultat erhält.

Daran schließen sich noch einige weitere allgemeine Bemerkungen, die aber alle zu demselben Ergebnis führen.

Wenige Seiten später (S. 119) findet sich noch folgende Stelle bei *al Ǵâḥiẓ*: „Ich hörte wie *Abû Ḥakîm*, der Chemiker (*al Kîmâwî*), zu *Ṯumâma Ibn Aschras* sagte: Wir sagten Euch, daß wir Euch einen Beweis für das Elixir geben

[1]) Soll wohl heißen: die verschiedenen, in Betracht kommenden Eigenschaften sammelt.

[2]) d. h. er kann nicht wieder Gold machen.

werden . . . ." Dabei wird erzählt, wie einem Manne vorgespiegelt wird, daß man die Fliegen und Mücken durch eine Droge (Heilmittel, *Dawâ*) vertreiben könne; dieser glaubt es und wird um eine Geldsumme betrogen.

Auch in dem Werk von der viereckigen und runden Gestalt[1]) von *al Ǵâḥiẓ* findet sich eine Stelle über Alchemie. In dieser Schrift stellt der Verfasser einem gewissen *'Abd al Wahhâb* eine Reihe von Fragen über die verschiedensten Dinge, so auf S. 114 sagt er zum Teil recht dunkel: Sage mir: was ist die Ursache für die Herstellung des Glases und was die Geschichte mit dem Marmor? ist das Chemie oder ist er geschaffen? und sage mir, warum die Herstellung des Goldes unmöglich ist, während das Glas wunderbarer ist als jenes, und wer war der Meister des Email (*Mînâ*) und wer der Meister des Aufweichens der Steine[2]) und wer der Meister des Feinmachens und wer der des *Nûschâḏir* (Salmiak)?

Zu *Ibn Sînâ*'s (980—1037) Ansichten sei noch folgendes bemerkt.

Wenn *Ibn Sînâ* auch die Metalle usw. ihrem Wesen nach als verschieden ansieht, so sind sie doch auch nach ihm zusammengesetzte Körper und zwar entstehen sie in ähnlicher Weise, wie dies von den anderen Gelehrten angenommen wird, aus Dampf- und Raucharten. Die folgenden Ausführungen sind einer Dissertation (*Risâla*) „Die Physik, die Quelle der Philosophie" entnommen (arabisch gedruckt Konstantinopel 1298 d. H. = 1881 n. Chr.). Sie stehen dort S. 16 u. 17.

Nachdem die Entstehung der meteorologischen Erscheinungen abgehandelt worden ist, heißt es: „Aus diesen Dämpfen (*Buchâr*) und Raucharten (*Duchân*, vgl. oben S. 71) entstehen, wenn sie in der Erde zurückgehalten werden und sich nicht auflösen, Dinge. Die Dämpfe treten als Quellen hervor; die Raucharten erschüttern, wenn sie sich nicht in den Spalten und Öffnungen zerteilen, die Erde und manchmal versinkt diese und manchmal brechen sie wegen der Heftigkeit der Bewegung als flammendes Feuer aus, das seinen Lauf wie der Wind nimmt,

---

[1]) Vgl. hierzu Eders Jahrbuch 1906, S. 77.

[2]) oder Macerierens der Steine.

der in den Wolken znrückgehalten wird. Infolge seiner heftigen Bewegung erzeugt dies das Geräusch des Donners; oft endet es auflodernd als Blitz oder eine Katastrophe tritt ein, falls sie [die Raucharten] dick und in großer Menge vorhanden sind.

Ist die Macht der Dampf- und Raucharten in der Erde nicht so groß, daß sie als Quellen hervorspringen oder daß sie die Gegend erschüttern, so mischen sie sich und bilden verschiedene Mischungen hinsichtlich des Wieviel und des Wie, so daß aus ihnen die irdischen Körper entstehen. Was wie Gold und Silber schmilzt und nicht brennt, enthält wäßrige Bestandteile, das, was schmilzt und brennt, wie Schwefel und Arsen [Sulfide], in dem ist neben dem wäßrigen ein Übergewicht an luftartigen Teilen, und das, was nicht schmilzt, enthält einen Überschuß an erdigen Teilen, das Hämmerbare enthält ölige Teile, die nicht erstarren; was schmilzt und nicht hämmerbar ist, das enthält nur wäßrige und keine öligen Teile. Das ist, was zunächst aus den Elementen entsteht."

Hieran schließt sich die Besprechung der Pflanzen und Tiere.

Allgemeine Betrachtungen, die aber nicht auf die einzelnen Körper eingehen und bei denen das ölige nicht erwähnt wird, finden sich in *Ibn Sînâ*'s letztem Werk *Kitâb al Ischârât wa'l Tanbîhât* (herausgegeben von J. Forget als Le Livre des Théorèmes et des Avertissements, Leyden 1892, S. 115); auf die betreffenden Stellen hat mich freundlicherweise Herr Professor Forget hingewiesen. Seine Übersetzung ist leider noch nicht erschienen.

Ibn Sînâ's Ansichten finden wir auch von *al Schahrastânî*[1]) wiedergegeben; seine Angaben sind um so wertvoller, als er sich fast stets der Worte *Ibn Sînâ*'s bedient. Die betreffende Stelle lautet, nachdem die meteorologischen Erscheinungen, die Quellen und Erdbeben besprochen sind, etwa: „Bleiben die Dünste im Innern der Berge und Höhlen eingeschlossen, so erzeugen sich daraus die [metallischen] Substanzen, sobald zu ihnen etwas von der Wärme der Sonne gelangt und die Einwirkung der Sterne Macht erlangt und dies geschieht nach Maßgabe der

[1]) *al Schahrastânî*, übersetzt von Th. Haarbrücker, Bd. 2, S. 310. Ausgabe von Cureton, S. 413.

Verschiedenheit der Orte, Zeiten und Stoffe. Zu diesen Substanzen gehört einmal das, was sich schmelzen und dehnen (durch Hämmern) läßt, wie das Gold und Silber, die vor ihrem Hartwerden Quecksilber und Naphta sind, und deren Dehnbarkeit infolge der Lebendigkeit ihrer Feuchtigkeit und ihrem Widerstand gegen das völlige Festwerden vorhanden ist, ferner das, was jene Eigenschaften nicht besitzt. Zuweilen entstehen aber aus den Elementen auch Bildungen infolge der himmlischen (sphärischen) Kräfte, wenn die Elemente in einer Mischung gemischt sind, von größerer Gleichmäßigkeit als in den Mineralien; dem entsprechen in dem zusammengesetzten Körper eine nährende Kraft, eine Kraft des Wachsens und eine erzeugende Kraft; diese Kräfte sind in ihren Eigentümlichkeiten verschieden."

Ganz ähnlich, nur viel kürzer lautet die betreffende Betrachtung in den *Naǵât*, dem Auszug aus der *Schifâ* (arabischer Druck von Rom 1593 S. 43).

(Statt der gewöhnlichen Form für Quecksilber *Zîbaq* steht das seltene *Zanbaq*.)

Ein großer arabischer Gelehrter, Philosoph und Naturforscher, *Muwaffaq al Dîn 'Abd al Laṭîf Ibn Jûsuf* aus *Baǵdâd* (1160 geb. und gest. 1231 in Baǵdâd) hat sich in seiner Autobiographie[1]) sehr eingehend und absprechend gegen die Alchemie gewendet. Er erzählt, daß er in *Baǵdâd* mit einem Maǵrabîner (Nordafrikaner) *Ibn al Tâtalî* zusammen gekommen sei, der die Werke über Chemie, Talismane und andere der-

---

[1]) Zu *'Abd al Laṭîf* vgl. Brockelmann, Bd. 1, S. 481. Wüstenfeld, Ärzte, S. 123, Nr. 220. Die höchst interessante und ausführliche Autobiographie *'Abd al Laṭîf's* teilt *Ibn Abî Uṣaibi'a* in seinem Werke über die Klassen der Ärzte, Bd. 1, S. 201—213 mit. Eine freilich recht freie Übersetzung gibt der große Orientalist S. de Sacy gelegentlich der Publikation eines Werkes von *'Abd al Laṭîf* über Egypten. (Rélation de l'Égypte, S. 457). Solche Autobiographien von arabischen Gelehrten sind mehrfach erhalten, diejenige des großen Physikers und Mathematikers *Ibn al Haiṯam* habe ich in der Festschrift für Herrn Prof. Rosenthal 1906 mitgeteilt. Auch von dem Historiker und Mediziner *Jûḥannâ Abu' l Faraǵ = Barhebraeus* existiert eine solche. (Rödiger, Syrische Chresthomathie, 3. Aufl., S. 40).

artige Wissenschaften gelesen hatte, sowie auch alle Werke von *Ǵâbir* und *Ibn al Waḥschîja*.

Als *Ibn al Tâtalî Baġdâd* verließ, beschäftigte sich *'Abd al Laṭîf* selbst mit solchen Gegenständen. Er berichtet: „Ich schrieb und machte aus einem großen Teil der Werke von *Ǵâbir Ibn Ḥajjân al Sûfî* und *Ibn Waḥschîja* Auszüge, und machte mich selbst an die Ausführung dieser trügerischen Kunst und der nichtigen Versuche. Am meisten führte mich *Ibn Sînâ* in die Irre durch seine Abhandlung über die Kunst (Alchemie), durch die der Verfasser seine Philosophie vollendet, welche freilich durch diese Vollendung nicht wächst, sondern vielmehr vermindert wird.

Später kommt *'Abd al Laṭîf* in Damaskus mit dem obigen *Ibn al Tâtalî* wieder zusammen, der immer weiter zurückkam; dieser fing an, öffentlich über die Chemie und die [hermetische] Philosophie zu reden, was ihm viel Vorwürfe und Kritiken eintrug. *'Abd al Laṭîf* sagte ihm eines Tages: „Hättest Du Deine Zeit, die Du bei dem Suchen nach der „Kunst" verloren hast, zum Studium irgend einer der kanonischen und rationellen Wissenschaften benutzt, so würdest Du die erste Stellung unter den Männern unserer Zeit einnehmen und zeitlebens geehrt sein. Das ist die Chemie und nicht das, wonach Du gestrebt hast. Dann erwog ich [*'Abd al Laṭîf*] die Lage dieses Mannes und fühlte mich durch seine schlechten Verhältnisse betroffen, wie [das Sprichwort sagt] „Glücklich ist, wer sich durch andre warnen läßt".

„Ich gab die Sache auf, freilich nicht vollständig".

Durch einen gewissen *Abû'l Kâsim al Schâr'î* wurde dann in Kairo *'Abd al Laṭîf* in die Werke von *al Fârâbî*, von dem er ursprünglich nichts wissen wollte, da er alles bei *Ibn Sînâ* zu finden glaubte, eingeführt, und lernte wohl auch durch ihn die Alten, so *Alexander Aphrodisienses* und *Themistius* kennen. Er siedelte dann zum König *Saladin* nach Damaskus über und berichtet: „Je weiter ich in den Werken der Alten vorankam, desto mehr wuchs mein Begehren nach ihnen und die Gleichgültigkeit gegen die Werke von *Ibn Sînâ*. Und ich kam hinter die Nichtigkeit der Alchemie, und erkannte den wahren Sachverhalt bei ihrer Erfindung und wer ihr Urheber war und sich in ihr als Lügner ergab und was sein Zweck dabei

gewesen war. Ich wurde von zwei großen verderblichen Irrtümern befreit (und Gott sei vielmals Dank und Lob dafür): Wahrlich die meisten Menschen sind nur durch die Werke von *Ibn Sînâ* und die Alchemie elend zugrunde gegangen."

Von einigen Werken von *'Abd al Laṭîf*, die sich mit der Chemie befassen, sind uns wenigstens der Titel erhalten, nämlich: Werk über den Streit zwischen den Gelehrten (*Ḥakîm* Philosoph) und den Alchemisten, ferner die Dissertation über die Mineralien (*Ma'âdin*) und die Entkräftung der Alchemie (vgl. *Ibn Abî Uṣaibi'a* Bd. 2, S. 213, letzteres Werk ist auch von *Ḥ Chalfa* Bd. 3, S. 442, Nr. 6354 erwähnt).

In dem obigen Bericht von *'Abd al Laṭîf* überrascht, daß er schreibt, er sei besonders durch *Ibn Sînâ* zum Studium der Chemie verführt worden und zwar zu einer Zeit, als er ein Anhänger desselben war. Nun wissen wir aus dem Obigen, daß *Ibn Sînâ* Gegner der Alchemie war. Freilich sind seine Anschauungen über die Zusammensetzungen der Metalle denen der Alchemisten nahe verwandt; und sollen ihnen ihre spezifischen Eigenschaften von Gott selbst eingeprägt sein. Auch das letzte Werk *Ibn Sînâ*'s, die *Ischârât*, lassen die natürlichen Körper aus feurigen usw. Bestandteilen entstehen. — Nicht ausgeschlossen ist, daß die zitierte Schrift über die Kunst einen Teil der sog. orientalischen Philosophie *Ibn Sînâ*'s bildet, eine Schrift, die man nach C. de Vaux richtiger als illuminative Philosophie bezeichnet (C. de Vaux, Avicenne S. 151, Paris 1900) und die mystischen Inhalts ist; sie ist noch nicht in dieser Hinsicht untersucht. Überraschen kann, daß *'Abd al Laṭîf*, als er sich mit *al Fârâbî*, einem Vertreter der Metallverwandlung, eingehend beschäftigt, selbst ein Gegner derselben wird.

Die Anschauungen weiter Kreise in der ersten Hälfte des dreizehnten Jahrhunderts dürften sich in den Ausführungen eines Mannes mit Namen *al Ġaubarî*[1]) wiederfinden.

[1]) Über *al Ġaubarî* und sein Werk hat sehr ausführlich J. de Goeje (Z. D. M. G., Bd. 20, S. 485, 1866) nach einer Leydener Handschrift (Nr. 1222) gehandelt (vgl. auch E. Wiedemann, Beiträge 4). Ein Druck in Damaskus und einer in Konstantinopel geben einen stark gekürzten

Von ihm rührt etwa aus dem Jahre 1250 ein Werk, „Enthüllung der Geheimnisse“ her, in dem er an zwei Stellen sich mit der Kunst der Alchemie befaßt. Ihr und ihren Vertretern ist zunächst der ganze neunte Abschnitt gewidmet. Er sagt von den Genossen des „K“, das ist die *al Kîmijâ*, den Alchemisten, sie gehörten zu denen, die es am besten verständen, das Vermögen ihrer Mitmenschen zu verzehren und fügt bei, daß, wenn die Leute wirklich im Stande wären, das was sie behaupten, auszuführen, d. h. Gold zu machen, so brauchten sie ja gar nicht sich mit den Menschen zu befassen, denn das, was sie erstrebten, hätten sie schon. Dieser göttlichen Kunst seien allein Gott, seine Propheten und die Frommen fähig; und ersterer hätte sie sicher nicht jenen Leuten, die nur betrügen, zuteil werden lassen. Daran schließt sich die Besprechung einer Reihe von Methoden, die die Alchemisten benutzen, um die Menschen zu täuschen; sie sind z. Tl. durch sehr lustige Erzählungen erläutert. Die eine spielt am Hofe des großen Sultan *al Malik al ʿÂdil Nûr al Dîn Ibn Zenkî* (gest. 1174), des Vorgängers von Saladin, der schrecklich hinter das Licht geführt wird, und noch dazu Spott erntet; eine andere ereignet sich bei dem Emir *ʿIzz al Din Aibek al Muazzamî* (gest. 1257); im letzteren Fall ist der Alchemist der durch das Eingreifen *al Ġaubarî*'s Geprellte.

Eine Übersetzung und Besprechung dieser Ausführungen soll in den Beiträgen zur Kenntnis des Orients 1907 erscheinen.

In einzelnen Fällen findet ein einfacher Diebstahl statt; in einen Beutel legt der Betrogene Gold und Silber, der Alchemist schickt ihn unter irgend einem Vorwand fort, nimmt

---

Auszug. Ich habe neben der zum Teil schwer zu lesenden Leydener Handschrift noch eine Gothaer (Nr. 1375) und eine Berliner (Nr. 5563 Lbg. 117) benützen können, für deren Überlassung ich den betreffenden Bibliotheks-Verwaltungen bestens danke. Die einzelnen Texte weichen vielfach von einander ab; das Werk ist wohl weit verbreitet gewesen und hat bald der eine, bald der andere etwas zugefügt.

Für die Geschichte der Kultur und der Wissenschaft, wenn auch oft nur in ihren Kehrseiten, ist das Werk von großer Bedeutung; so auch für die Medizin; ein ganzer Abschnitt ist den Betrügereien der Ärzte, vor allem der Augenärzte gewidmet; in ihm finden sich Abbildungen von Instrumenten.

aus dem Beutel das Gold und tut Wertloses hinein, das dann lange Zeit erhitzt oder sonst behandelt werden muß; mit der Beaufsichtigung dieses Prozesses wird der Eigentümer betraut, während der Alchemist sich mit seiner Beute aus dem Staube macht.

Meist wird aber, um den Glauben an die Fähigkeiten des Alchemisten zu wecken, in das zu verarbeitende Material oder in den Tiegel Gold und Silber, sei es als Metall, sei es als Sulfide usw. hineineskamotiert; das Metall erscheint dann beim Schmelzen wieder. Der dadurch vertrauensselig Gemachte nimmt den Alchemisten bei sich auf und verliert Hab und Gut usw. — Es sind dies ganz dieselben Kniffe, die später im Occident angewandt werden.

Einige Spezialvorschriften seien mitgeteilt, sie zeugen für die Erfindungsgabe dieser Leute.

Der Alchemist nimmt z. B. eine leere Kugel, in die er das Täuschungsmittel (bei Gotha *Midakk* sonst *Dakk*) (Gold oder Silber) hineintut. Bei der Operation läßt er sich von dem betreffenden Mann eine Kugel geben und vertauscht diese gegen seine eigene. In einen Tiegel tut er Blei und erhitzt es; ist dies verbrannt, so wirft er die Kugel in den Tiegel und bewegt sie so, daß das Gold bzw. Silber austritt. Dann nimmt er das angebliche Elixir aus seinem Gürtel, und läßt eine kleine Menge abwägen, wirft sie in den Tiegel und schüttet ihn aus; ein Barren (Regulus) erscheint. Der Mann ist verblüfft, geht zum Markt hinab und verkauft den Regulus zum entsprechenden Preis. — *al Ġaubarî* fügt dann hinzu: „Sein Verstand geht fort und er verliert sein Vermögen."

Der ebenso treffende Schluß eines anderen Abschnittes lautet: Der Alchemist setzt den Verstand [seiner Gläubigen] so in Erstaunen, daß sie Alles vergessen und er macht mit ihnen, was er will.

In einem anderen Falle werden zwei übereinandergesetzte Tiegel benutzt, die durch ein Loch miteinander verbunden sind. Unten kommt das Betrugsmittel hinein, das Loch wird mit Wachs verschlossen, oben Blei hineingetan und erhitzt, bis das Blei verbrannt ist; dabei schmilzt das Wachs, beim Umstülpen erhält man den Regulus.

Das Täuschungsmittel wird auch in der Höhlung des einen Teiles (dem Skorpion *'Aqrab*) der Zangen der Schmiede (*Kalbatân* wörtlich die beiden Hündinnen) getan und mit Teig festgehalten. Beim Erhitzen des Tiegels, der mit der Zange gehalten wird, und einer reibenden Bewegung der letzteren, tritt dann das Täuschungsmittel in den Tiegel.

Auch werden Kugeln, die mit Teig angerührtes Gold und Silber enthalten, in den Tiegel geworfen und liefern das Metall.

Von einem weiteren Trick, bei dem Kohle verwendet wird, wird etwa folgendermaßen berichtet (der Wortlaut weicht in den verschiedenen Handschriften stark ab): „Der Trick ist aber nicht derart, wie einer, der es nicht versteht, angibt, nämlich daß man die Kohle aushöhlt und das Täuschungsmittel hineintut. Eine Kohle wird vielmehr fein gepulvert, mit Leim zusammengeknetet und mit dem Täuschungsmittel in Form von Feilspänen (*Burâda*) vermischt. Ein Stab wird gemäß der Kohle zugerichtet und mit der Substanz bestrichen und getrocknet. Mit einem zweiten Stab wird ebenso verfahren, nur enthält die Kohle kein Edelmetall. Wenn der Alchemist sich an das Werk macht, so eskamotiert er den ersten Stab, den er versteckt bei sich trägt, hervor und läßt mit ihm von einem Diener den Tiegel umrühren, wobei die Kohle mit dem Metall sich ablöst. Dann holt er aus seinem Gürtel das Glied eines Rohres[1]), eine Büchse für *Kohl* (Augenschminke) oder ein Papierblatt, das etwas Asche, Safran usw. enthält, läßt von diesen die Menge eines Reis- oder anderen Kornes abwägen, sie in Papier oder Wachs einhüllen und in den Tiegel werfen. Nachher erhält man beim Umstülpen einen Gold- oder Silberregulus."

In dem 27. Abschnitt, der von verschiedenen Künsten handelt, kommt *al Ġaubarî* noch einmal auf die Kunst der Alchemie zu sprechen und sagt, deß sie zum Teil aus Betrug besteht, zum Teil nicht: „Wisse, daß in ihr Wahrheit und Trügerisches enthalten ist. Sie suchen die Wahrheit, finden sie nicht; sie sind unerfahren, so daß sie Trügerisches treiben."

Das erste Kapitel fängt an: Über die Wahrheiten der Kunst. „Das, was wir früher besprachen, gehört zum Trug

[1]) Es bildet dies eine Art Büchse.

und ist Lüge. Jetzt will ich dir berichten, worauf man vertrauen kann.

Gegeben werden im Kapitel 2 Methoden, um die weiße und rote Färbung der Metalle bzw. Gold und Silber zu machen. Geschlossen wird mit den Worten: „Davon nimm 1 Teil und wirf es auf 20 Teile Kupfer, so wird das Ganze zu Silber", bzw. „Dann wird es reines lauteres Gold". Beim ersten Prozeß spielt Schwefelarsen, beim zweiten ein Mineral *Rasachat*[1]) eine Rolle.

Das Kapitel 3 bespricht die Abstufung des Feuers bei verschiedenen Operationen. Im 4. Kapitel steht dann: „Die Leute, die sich mit ihrer Wahrheit beschäftigen, sind Leute Gottes, und offenbaren sich keinem Menschen; die sich aber anders als diese mit ihr beschäftigen, sind Genossen der Schlauheit, der Kniffe, Listen und des Betruges."

Daran schließt sich eine Aufzählung alchemistischer Apparate.

Das Kapitel 5 soll weiter unten mitgeteilt werden.

Ähnlich wie *al Ġaubarî* äußert sich um 800 d. H. (1400 n. Ch.) ein gewisser *Muḥammad Ibn Abî Bekr al Zarchûrî al Miṣrî* (aus Ägypten), der ein Werk[2]): „Blüten der Gärten über die mechanische Taschenspielerei"[3]) geschrieben hat. Es enthält eine Menge von Kunststücken, auch chemischer Art. Im zehnten

---

[1]) Antimon, auch Zinnober.

[2]) Eine und zwar die einzige mir bekannte Handschrift ist in Leyden Nr. 1235, Katalog, Bd. 3, S. 182. Einiges wenige aus derselben hat M. de Goeje, Z. D. M. G. Bd. 20, 1866 mitgeteilt. Leider enthält der Text sehr viele Schreibfehler. — Über einen in ihr beschriebenen Kompaß, eine besondere Uhr usw. werde ich demnächst berichten.

[3]) Die mechanische Taschenspielerei steht gegenüber den einfachen Kunststücken, bei denen es nur auf Geschwindigkeit und Behendigkeit ankommt. — So sagt *al Sachâwî*, S. 75: „Einige zählen zu der Zauberei die staunenerregenden Taten, die sich auf die Schnelligkeit der Bewegung und die Leichtigkeit der Hand gründen; dies ist aber keine Wissenschaft, sondern Taschenspielerei. Andere rechnen zur Zauberei die wunderbaren Gefäße [Zauberbecher], die sich auf die Unmöglichkeit des leeren Raumes gründen, diese gehören aber zur Geometrie."

Kapitel führt er die verschiedenen Klassen der *Banû Sâsân*[1]) an und sagt:

Zu ihnen gehören die Genossen des „K." Sie sind die Alchemisten (*al Kîmâwîja*). Sie behaupten, daß sie die *Kimâwîja* sind (d. h. wohl, daß sie Gold machen können). Sie fälschen das Gold und verblüffen die Menschen, so daß sie sie betrügen und die Saaten säen (wohl eine Redensart für begaunern). Sie haben viele Listen, wobei sie die Tiegel und die Kohle[2]) anwenden. Sie sind die Größten in der Kenntnis der Methoden betreffs des Kniffes, der Kunstgriffe und der Betrügerei.

Nicht mögest Du durch einen von ihnen in das Elend geraten! (vgl. oben S. 82 den Ausspruch von *'Abd al Laṭîf*).

Von dem mehrfach erwähnten *Ibn Chaldûn* (1332—1406) sind ebenfalls sehr treffende Bemerkungen über die Betrügereien der Alchemisten aufgeführt (Beiträge 1, S. 46).

---

[1]) Die *Banû Sâsân* (Söhne des *Sâsân*) umfassen fast sämtliche Klassen von Betrügern. Sie leiten ihren Namen ab von *Sâsân*, dem Vater der Bettelindustrie, der zahllose Mittel ersann, um sich des Geldes der Leute zu bemächtigen.

[2]) Statt *'ĠM* des Textes ist zu lesen *Faḥm*.

(Schluß folgt.)

Aus dem chemischen Laboratorium der Kaiserl. technischen Hochschule zu Moskau.

Einige Bemerkungen über die Ringbildung bei Komplexverbindungen;

von

L. Tschugaeff.

Vor kurzem habe ich in dieser Zeitschrift[1]) eine Mitteilung veröffentlicht, in der ich mich bemüht habe, einen kausalen Zusammenhang zwischen der ringförmigen Konstitution einiger Komplexverbindungen und deren Beständigkeitsgrad festzustellen.

Im Anschluß an diese Mitteilung möchte ich nun einige weitere Erörterungen über die Konstitution gewisser Komplexverbindungen folgen lassen, die als unter Ringschluß aus ihren Komponenten entstanden gedacht werden können.

Zu gleicher Zeit möchte ich auch dem in der eben erwähnten Mitteilung zusammengestellten Tatsachenmaterial einiges ergänzend nachtragen.

I.

Was zunächst die Verbindungen der Diamine mit gewissen Metallsalzen anbetrifft, so sollen die in der ersten Mitteilung angeführten Tatsachen noch durch die folgenden Beobachtungen bezw. Literaturangaben vervollständigt werden.

Das ungleichartige Verhalten der Diamine mit verschiedener Stellung der Amidgruppen ist von A. Werner[2]) in der Kobaltreihe und von P. Pfeiffer[3]) bei gewissen Chromiaken festgestellt und auch gelegentlich auf stereochemische Verhältnisse des komplexen Moleküls zurückgeführt worden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 153 (1907).

[2]) Vortrag gehalten vor der Deutsch. Chem. Ges., Ber. 40, 61.

[3]) Ber. 36, 1065.

Von A. Werner[1]) und seinen Schülern sind neuerdings Kobaltiakverbindungen des Trimethylendiamins beschrieben, z. B. die Salze:

$[Co\,2Tr Cl_2]X$, $[Co\,2Tr Br_2]X$, $[Co\,2Tr(NO_2)_2]X$ usw.

Das Tetra- und das Pentamethylendiamin geben dagegen keine derartigen Komplexe.

Diese Ergebnisse stimmen mit meinen bei den Nickelverbindungen gemachten Beobachtungen vollkommen überein.

Auch die inzwischen auf diesem Gebiete weiter fortgesetzten Untersuchungen haben meine früheren Angaben vollkommen bestätigen und in einigen Punkten erweitern können.

Von den Nickelverbindungen des Trimethylendiamins habe ich, außer dem sehr charakteristischen, ziemlich schwer löslichen Rhodanid[2]) der Diaminreihe $[Ni\,2Tr](SCN)_2$ noch das leicht lösliche Sulfat $[Ni\,2Tr]SO_4$ dargestellt, welches sich ebenfalls durch bläulich-violette Farbe auszeichnet.

Mit überschüssigem Trimethylendiamin entsteht auch das rötlich-violette Sulfat der Triaminreihe, welches jedoch sehr unbeständig ist und sich dadurch von den beständigen Triaminverbindungen der 1,2-Diamine unterscheidet. Es existiert übrigens auch ein recht beständiges Derivat der Base $[Ni\,3Tr](OH)_2$, nämlich das Chloroplatinit $[Ni\,3Tr]PtCl_4$, welches sich beim Versetzen einer wäßrigen $NiCl_2$-Lösung mit überschüssigem Trimethylendiamin und durch nachträgliches Hinzufügen von K_2PtCl_4 leicht erhalten läßt.

Auch die Platin- und Palladiumverbindungen des Trimethylendiamins sind von mir dargestellt worden und erwiesen sich, wie die entsprechenden Derivate des Äthylendiamins, als sehr beständig. Von den näher untersuchten Platinverbindungen konnten Vertreter der folgenden 3 Reihen isoliert werden:

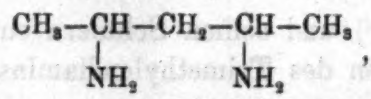
$[PtTrCl_2]$, $[Pt\,2Tr]Cl_2$, $[Pt\,2Tr]PtCl_4$.

In ganz ähnlicher Weise, wie das Trimethylendiamin, verhält sich wenigstens gegenüber Nickelsalzen auch das höhere Homologe — das 2,4-Diaminopentan,

---

[1]) Ber. 40, 22.

[2]) Ber. 39, 3197. Studien über Komplexverbindungen, S. 133.

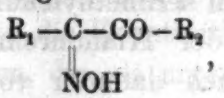


welches bekanntlich nach den Untersuchungen von Harries und Haga[1]) in zwei stereoisomeren Modifikationen existiert. Wie ich unter Mitwirkung des Herrn Stud. Karasseff festgestellt habe, verbinden sich die beiden Modifikationen des Diamins mit Nickelsalzen im Verhältnis von 1 At. Ni:2 Mol. Amin. Die hierbei entstehenden Komplexe (es wurden die Sulfate und die Rhodanide näher untersucht) unterscheiden sich durch verschiedenen Kristallwassergehalt, verschiedene Löslichkeit usw., und zeigen einen neuen eigentümlichen Fall einer Stereoisomerie bei Komplexverbindungen.

Die nähere Untersuchung dieser Isomerieerscheinungen wird in meinem Laboratorium weiter fortgesetzt.

II.

Von den übrigen[2]) stickstoffhaltigen Komplexverbindungen möchte ich hier noch einige Derivate der α-Oximidoketone,



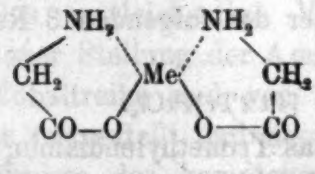
welche sich in mancher Hinsicht den von mir beschriebenen Dioximinen (Metallverbindungen der 1,2-Dioxime) anschließen, kurz erwähnen.

Ilinsky und Knorre[3]) haben vor geraumer Zeit die eigentümliche, durch ihre Beständigkeit sich auszeichnenden Metallsalze des Nitroso-β-Naphtols

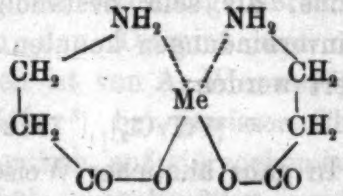
---

[1]) Ber. 32, 1193.

[2]) In meiner ersten Mitteilung (dies. Journ. [2] 75, 162) habe ich für die Cu- und Ni-Salze der α- und β-Aminosäuren die Konstitution:

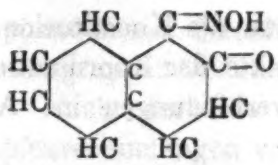


bezw.



angenommen. Es sei hier ausdrücklich betont, daß diese Ansicht von H. Ley herrührt, welcher (Ztschr. f. Elektrochemie 1904, S. 954) dieselbe zuerst ausgesprochen und durch physikalisch-chemische Studien begründet hat.

[3]) Ilinsky u. Knorre, Ber. 18, 699, 2728.

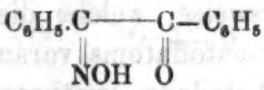


beschrieben, von welchen die purpurrote Cobaltiverbindung $[C_{10}H_6ONO]_3Co$ besonderes Interesse besitzt.

Auch eine allerdings weniger beständige Nickelverbindung $(C_{10}H_6ONO)_2Ni$, ebenso wie die entsprechenden Ferri- und Ferroverbindungen[1]) lassen sich von dem Nitrosokörper ableiten.

Es hat sich nun erwiesen, daß die Fähigkeit, derartige recht beständige und nicht elektrolytisch dissoziierbare Verbindungen zu bilden, eine allgemeine Eigenschaft der α-Nitrosoketone ist, zu welcher Klasse auch das von Ilinsky entdeckte Nitrosonaphtol angehört.

Versuche, welche im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, haben gezeigt, daß eine ganz ähnliche Co-Verbindung, wie die von Ilinsky und Knorre beschriebene, aus dem α-Benzilmonoxim



beim Zusammenbringen desselben in wäßrig-alkoholischer Lösung mit einem Kobaltosalz in Gegenwart von überschüssigem Ammoniumacetat entsteht. Die bräunlich-rote, schön kristallisierende Verbindung, welche dem Nitroso-β-naphtolderivat nur wenig an Beständigkeit nachsteht, hat die Zusammensetzung $Co(C_6H_5—CO—C(NO)—C_6H_5)_3$ und zeigt keine Reaktionen des Co-Ions.

In ähnlicher Weise verhalten sich gegenüber Co-Salzen auch die übrigen α-Oximidoketone, und andererseits lassen sich analoge Verbindungen von einigen anderen Schwermetallen, z. B. von Eisen[2]), Nickel und vor allem von Palladium erhalten. Diese Verbindungen[3]) zeichnen sich in der Regel durch verhältnismäßig großen Beständigkeitsgrad, durch abnorme Farbe und durch Fehlen von Ionenreaktionen der entsprechenden Metalle aus.

---

[1]) A. a. O.

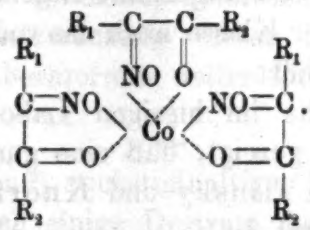
[2]) Die blau gefärbten Ferroverbindungen sind schon seit längerer Zeit bekannt. Vgl. besonders Whiteley, Chem. Soc. 83, 24 (1903).

[3]) Über dieselben soll an einem anderen Orte Näheres mitgeteilt werden.

Betrachten wir nun die Konstitution dieser eigentümlichen Körper vom Standpunkte der Koordinationstheorie, und fassen zunächst die Kobaltverbindungen ins Auge, so ergibt sich Folgendes.

Dem dreiwertigen Co-Atom muß hierbei, nach allen Analogien zu urteilen, die Koordinationszahl 6 zukommen. Es müssen also die 3 Mol. Oxim 6 mal mit dem Kobaltatom in Verbindung treten. Solches ist aber nur unter Ringschluß und Betätigung von Nebenvalenzen möglich.

Aus diesem Grunde möchte ich für die in Frage stehenden Verbindungen die folgende allgemeine Konstitutionsformel in Vorschlag bringen:



Diese Auffassungsweise, welche die Betätigung der Oxoniumvalenzen des Sauerstoffatoms voraussetzt und sich an die in meiner früheren Mitteilung erwähnte, von A. Werner herrührende Formulierung gewisser Metallderivate der 1,3-Diketone anschließt[1]), läßt sich natürlich auch auf die übrigen charakteristischen Komplexverbindungen der α-Oximidoketone übertragen.

Wie leicht ersichtlich, haben wir hier mit einer neuen Bestätigung einer in der ersten Mitteilung[2]) angeführten Regelmäßigkeit zu tun, indem wiederum Komplexverbindungen, welche höchst wahrscheinlich unter Ringschluß aus ihren Komponenten entstehen, ein besonderer Beständigkeitsgrad zukommt, und zwar findet die Bildung cyklischer Komplexe mit fünfgliederigen Ringen statt.

In offenbarem Zusammenhang mit der eben entwickelten Formulierung der Oximidoketonkomplexe scheint auch die bekannte v. Kostaneckische Regel[3]) zu stehen, nach welcher

---

[1]) Vgl. meine Abhandlung dies. Journ. [2] 75, 165.

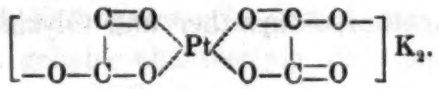
[2]) A. a. O. S. 155.

[3]) Ber. 20, 3146. Auf der Bildung beständiger cyklisch gebauter Komplexverbindungen beruht wohl auch der Umstand, daß die Ortho-

nur diejenigen Nitrophenole zur Lackbildung befähigt sind, welche die beiden Atomgruppen C=NOH und −C=O in Orthostelle enthalten. Nach der hier vertretenen Ansicht wären die Lacke Komplexverbindungen von cyklischer Struktur, deren Beständigkeitsgrad, wenigstens zum Teil, mit dem Vorhandensein der fünfgliederigen Ringe im Molekül in Beziehung steht. Ähnliche Ansichten sind bereits von C. Liebermann[1]) in bezug auf die Lackbildung in der Alizarinreihe ausgesprochen worden.

Schließlich sei im Anschluß an obige Betrachtungen noch darauf hingewiesen, daß die Bildung cyklischer (fünfgliederiger) Komplexe unter Betätigung von Nebenvalenzen des Sauerstoffs auch bei der Formulierung verschiedener (stickstofffreier) Metallsalze der Carboxylsäuren angenommen werden kann.

So z. B. läßt sich die Konstitution des komplexen Platosoxalsäuresalzes $[Pt(C_2O_4)_2]K_2$[2]) ungezwungener Weise etwa folgendermaßen darstellen:



Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

1. Einwirkung von Imidoäthern auf Aminoester;

von

H. Finger.

Wie vor einiger Zeit in diesem Journal mitgeteilt wurde[3]), läßt sich Benzimidoäther leicht mit Anthranilsäureester zu Chinazolinderivaten kondensieren. Die Reaktion ist unter Anwendung verschiedener aromatischer Imidoäther in meinem

chinondioxime, Orthooxyoxime usw. ebenfalls beizenziehende Farbstoffe vorstellen. (St. v. Kostanecki, Ber. 22, 1347).

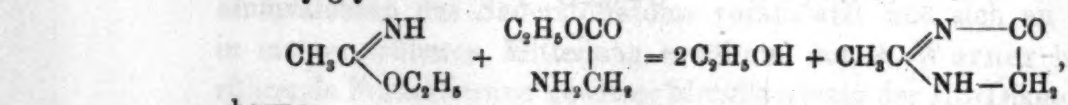
[1]) Ber. 26, 1574.

[2]) A. Werner, Zeitschr. anorg. Chem. 21, 377.

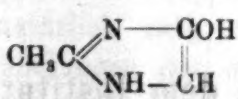
[3]) Dies. Journ. [2] 74, 153.

Laboratorium studiert worden und geht ohne Schwierigkeit von statten; über die erhaltenen Resultate wird später im Zusammenhang berichtet werden.

Versuche, aliphatische Aminofettsäureester mit Imidoäthern in Reaktion zu bringen, sind ebenfalls von Erfolg gewesen. Nach Experimenten von Herrn Dipl. Ing. Schupp bildet sich aus Benzimidoäther mit Glycinester leicht ein Imidazolon, das Phenylglyoxalidon, dessen Benzalderivat Ruhemann[1]) aus Phenylpropiolsäureester und Benzamidin gewonnen hat. Phenylglyoxalidon konnte durch Oxydation mit Luftsauerstoff in Eisessiglösung in einen roten Körper übergeführt werden, der sich wohl als identisch mit Ruhemanns Glyoxalinrot[2]) erweisen wird. Die Dissertation des Hrn. Schupp wird ausführlichere Mitteilungen über diesen Gegenstand bringen. Teilweise in Gemeinschaft mit Herrn W. Zeh habe ich die Kondensationsprodukte aliphatischer Imidoäther mit Aminoestern untersucht, und gebe hier eine kurze Beschreibung des aus Acetimidoäthyläther und Glycinester gebildeten Methylglyoxalidons.



bezw.:



Die Reaktion vollzieht sich leicht in kurzer Zeit beim Zusammengeben molarer Mengen der genannten Komponenten. Es ist zweckmäßig, den Reaktionsverlauf durch Kühlung mit kaltem Wasser zu mäßigen; ferner empfiehlt es sich, immer nur mit kleineren Mengen zu arbeiten, da leicht die Einwirkung der Reagentien zu lebhaft wird, und dann das erhaltene Produkt stark gefärbt erscheint. Hat man vorsichtig operiert, so kann der fast weiß sich ausscheidende Körper nach dem Waschen mit Äther sofort zur Analyse dienen.

Berechnet für $C_4H_6ON_2$:	Gefunden:
C = 48,98	49,38 %
H = 6,15	6,37 „
N = 28,57	28,3 „.

[1]) J. Chem Soc. 75, 954.

[2]) J. Chem. Soc. 77, 804—810.

Methylglyoxalidon schmilzt bei 140°—141°. Wasser löst sehr leicht, Äther nicht. Von Alkohol wird namentlich beim Erwärmen die Substanz leicht aufgenommen, jedoch macht die Abscheidung Schwierigkeiten; als bestes Kristallisationsmittel hat sich Pyridin erwiesen.

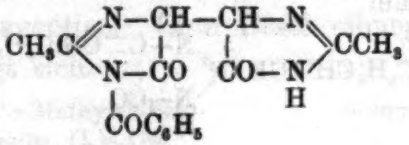
Das in Wasser sehr leicht lösliche Monochlorhydrat der Base kann aus der alkoholisch salzsauren Lösung durch Äther gefällt werden; zum Zweck der Analyse wurde es in Form bräunlicher, zu kleinen Drusen vereinigter Nädelchen aus stark salzsaurer Lösung des Glyoxalidons in Alkohol durch langsames Kristallisieren gewonnen. Die verschiedentlich ausgeführten Chlorbestimmungen ergaben stets einen kleinen Fehlbetrag infolge Abgabe von Salzsäure.

Berechnet	Gefunden:	
$C_4H_6ON_2.HCl$:	I.	II.
Cl = 26,34	25,7	25,99 %.

In alkalischer Lösung wird Methylglyoxalidon beim Kochen gespalten. Alkylierungsversuche haben bis jetzt ein positives Ergebnis nicht gehabt, ebensowenig sind die Bestrebungen des Herrn Schupp, am Stickstoff alkylierte Glyoxalidone mit Hilfe von Sarkosinäthern darzustellen, von Erfolg gewesen. Methylglyoxalidonsilber aus ammoniakalischer Lösung der Base mit Silbernitrat als weiße Masse gefällt, scheidet mit Jodäthyl metallisches Silber beim Stehen ab.

Mit Diazoniumverbindungen reagiert Methylglyoxalidon in alkalischer Lösung unter Bildung von Azofarbstoffen.

Die Behandlung des Glyoxalidons mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann hat zu einem Produkt geführt, das nach sechs- bis achtmaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol Analysenwerte lieferte, die für die Formel



sprechen.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{15}H_{14}O_2N_4$:	I.	II.	III.
C = 60,44	60,53	60,38	— %
H = 4,7	4,68	5,28	— „
N = 18,78	18,76	18,5	18,81 „.

Der Körper bildet schimmernde, weiße Blättchen, die gegen 216°—218° unter Zersetzung schmelzen. Eine Molekulargewichtsbestimmung mußte vorerst aus Mangel an Material unterbleiben.

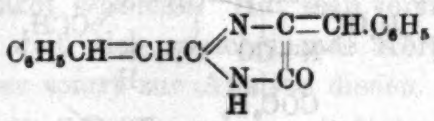
Dibenzoylmethylglyoxalidon wird leicht aus der Base mit Benzoylchlorid unter Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel erhalten. Mit Wasser gefällt, bildet es nach der Kristallisation aus Alkohol feine, verfilzte, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 128°.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden:	
C = 70,59	70,7	70,4 %
H = 4,58	4,43	4,65 „
N = 9,15	9,31	— „.

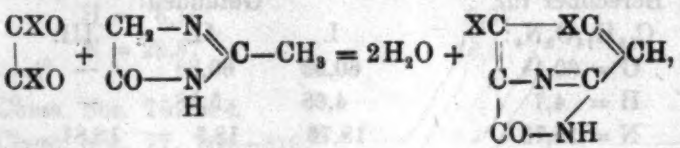
Durch Erhitzen des Methylglyoxalidons mit Benzaldehyd im Überschuß wird eine gelbe Masse erhalten, die mit Petroläther gehörig durchgearbeitet und dann wiederholt aus Alkohol kristallisiert wurde. Besser gewinnt man das gleiche Produkt vom Schmelzp. 218° durch Schütteln der alkalischen Lösung der Base mit dem Aldehyd und Fällen der entstandenen Dibenzalverbindung nach mehrstündigem Stehen mit Essigsäure.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{18}H_{14}ON_2$:	I.	II.	III.
C = 78,8	78,51	—	— %
H = 5,11	5,39	—	— „
N = 10,22	10,16	10,29	10,36 „.

Analyse I ist mit einer Substanz ausgeführt, die nach dem zuletzt angeführten Verfahren gewonnen wurde; zu den Stickstoffbestimmungen II und III wurde Material verwendet, das nach der ersten Methode dargestellt war. Die Fähigkeit der Base, sich mit zwei Molekülen Benzaldehyd zu einem Körper der Formel



zu kondensieren, läßt hoffen, entsprechend der Gleichung:



zu Derivaten des Pyridins zu gelangen. Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß gelegentlich der Darstellung verschiedener, bis dahin noch nicht bekannter Imidoäther wir die kürzlich auch schon von anderer Seite[1]) veröffentlichte Beobachtung gemacht haben, daß Trichloracetonitril beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure Trichloracetamid bildet.

Monochloracetimidoäthyläther, nach Pinners Methode dargestellt, bildet eine bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt siedende, im Geruch etwas an Pyridin erinnernde Flüssigkeit, die sehr heftige Entzündung der Schleimhäute hervorruft.

Die Herren Fachgenossen bitte ich, mir das vorstehend skizzierte Arbeitsgebiet noch einige Zeit zu überlassen.

---

2. Neue Methode zur Darstellung von Chinazolinderivaten;

von

H. Finger.

Die durch Ammoniak leicht zu bewerkstelligende Umwandlung der Isatosäure in o-Amidobenzamid ließ voraussehen, daß Imidoäther mit Isatosäure unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol sich zu den durch Untersuchungen aus dem Laboratorium von Weddige zuerst bekannt gewordenen Anhydroacyl-o-amidobenzamiden vereinigen würde.

Die mit Acetimidoäther und Benzimidoäther angestellten Versuche bestätigten die Voraussetzung.

Die Reaktion vollzieht sich glatt schon bei gelindem Erwärmen der Reagentien. Eine Beschreibung der bekannten Produkte erübrigt sich.

Berechnet für α-Methyl-β-ketodihydrochinazolin, $C_9H_8ON_2$:	Gefunden:
N = 17,5	17,38 %.
Berechnet für α-Phenyl-β-ketodihydrochinazolin, $C_{14}H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N = 12,6	12,7 %.

[1]) Ber. 40, 1643.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

96. Über die Einwirkung von Jodzinkallyl auf Anhydride einbasischer Säuren;

von

Alexander Saytzeff.

Ich hatte früher eine vorläufige Mitteilung gemacht: „Über das Verhalten von Jodzinkallyl zum Essigsäureanhydrid“[1]), in welcher dargelegt war, daß bei dieser Reaktion in Gegenwart von Äther Diallylmethylcarbinol mit besserer Ausbeute erhalten wird und in reinerem Zustande, als bei Darstellung desselben Alkohols durch Einwirkung von Jodzinkallyl auf Essigsäureäthylester.

Die Untersuchung dieser Reaktion wurde auch auf Anhydride anderer einbasischer Säuren übertragen, wobei eben solche günstige Resultate erzielt wurden, wie mit Essigsäureanhydrid.

Bei Ausführung aller dieser Untersuchungen haben mir zur Seite gestanden: F. Petroff, N. Musuroff, S. Chowansky, G. Andreeff, B. Chonowsky, A. Lunjack, welchen ich hiermit meinen Dank ausspreche.

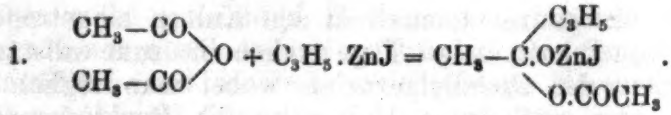
Die Darstellungsbedingungen aller unten beschriebenen Alkohole waren in allgemeinen Zügen beinahe gleich und bestanden in Folgendem.

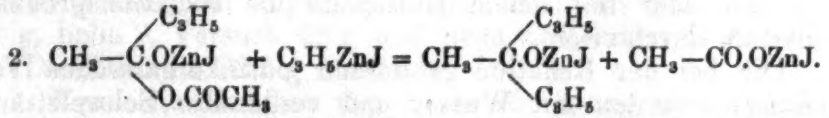
Zur gegenseitigen Einwirkung mit dem Zink wurde gewöhnlich ein Gemisch von einem Mol. Anhydrid und 2 Mol. Jodallyl eingeführt, verdünnt mit Äther, wobei Zink, in Form von Spänen, in zwei- oder dreifacher Menge der Theorie genommen.

Genanntes Verhältnis der reagierenden Substanzen wurde begründet durch die Annahme, daß die Reaktion, z. B. bei dem Essigsäureanhydrid, nach folgenden Gleichungen vor sich gehen werde:

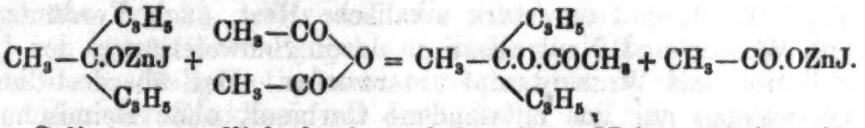
---

[1]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 26, 16.





Der Versuch zeigte jedoch, daß in allen Fällen der Alkoholsynthesen, außer dem Carbinol selbst, noch sein Ester sich bildet, also man genötigt ist anzunehmen, daß parallel den angeführten Veränderungen, wenn auch nur in beschränktem Maße, sich noch folgende Reaktion vollzieht:



Selbstverständlich beeinträchtigt diese Nebenreaktion die Ausbeute des synthetisch darstellbaren Alkohols erheblich.

Vor jedem Versuch wurden die Zinkspäne gut mit Salzsäure angeätzt, mit Wasser ausgewaschen und leicht durchgeglüht. Die zur Verwendung gelangenden Zinkspäne werden nicht mit einem Male zur Reaktion verbraucht, sondern in zwei oder drei Portionen geteilt, von denen der zweite und dritte Teil erst nach einiger Zeit ins Reaktionsgemisch eingeschüttet wird, nachdem man eine starke Verunreinigung der zuerst genommenen Späne durch Reaktionsprodukte bemerkt.

Die Reaktion selbst wird in einem Kolben ausgeführt, welcher mit einem Trichter, einem Hahn und aufrecht gestelltem Kühler versehen ist.

In den Kolben wird die erste Portion Zinkspäne geschüttet und so viel reiner und trockner Äther eingegossen, daß er das Zink mit einer dünnen Schicht bedeckt, und darauf erst läßt man tropfenweise das Reaktionsgemisch hinzu, welches vorher gleichfalls mit dem halben Volum reinen und trockenen Äthers verdünnt ist. — Während der Reaktion wird der Kolbeninhalt sorgfältig mit Eiswasser gekühlt und nur, wenn man einen Stillstand der Reaktion beobachtet, wird der Kolben herausgenommen und vorsichtig geschüttelt, bis zur erneuten Anregung der Reaktion. Durch richtige Kühlung kann man vermeiden, daß die Reaktion zu stürmisch vor sich geht, wodurch eine geringere Ausbeute an dem Carbinol herbeigeführt würde.

Wenn das ganze Gemisch in den Kolben eingetragen ist, läßt man den Inhalt einige Tage stehen bis zum vollständigen Verschwinden des Jodallylgeruchs, wobei man täglich durch Schütteln oder mit einem Holzspahn die Reaktionsprodukte mehrmals durchmischt.

Die bei der Reaktion gebildeten jodzinkorganischen Verbindungen werden mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die abgeschiedene Ätherlösung von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt. Das in die Ätherlösung übergegangene Jodzink wird mit Wasser ausgewaschen, der Äther verjagt und der Rest, nach nochmaligem Auswaschen mit Wasser, mit einer alkoholischen Lösung von Ätzkali durch Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Nach dieser Operation wird der Alkohol abdestilliert, und der stark alkalische Rest, nach Verdünnung mit Wasser und Neutralisation durch Schwefelsäure, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das überdestillierte Öl, welches nur das entstandene Carbinol, ohne Beimischung seines Esters, enthält, wird abgeschieden, durch geschmolzene Pottasche und nachher durch wasserfreien Baryt getrocknet und fraktioniert.

Zur Begründung der oben erwähnten Vermutung über den Gang der Einwirkung von Jodzinkallyl auf die Anhydride der einbasischen Säuren wurde die freie organische Säure isoliert, welche sich als Nebenprodukt nach der zweiten, oben angeführten Gleichung gebildet, und ebenso auch die freie Säure, welche bei der Verseifung des Esters erhalten wurde, wobei die Quantität der einen wie der anderen nach Gewicht bestimmt wurde. Diese Bestimmung wurde bei der Synthese des Diallylisopropylcarbinols gemacht, bei dessen Beschreibung die erhaltenen Resultate auch mitgeteilt werden.

Diallylmethylcarbinol.

Dieser Alkohol wurde einigemale dargestellt und bei allen Versuchen wurde die Reaktion unter gleichen Bedingungen ausgeführt. Auf 1 Mol. Essigsäureanhydrid wurden 2 Mol. Jodallyl genommen und ungefähr 2 mal so viel Zinkspäne, als nach der Theorie erforderlich waren, wobei die ersten zwei Flüssigkeiten mit dem halben Volum Äther verdünnt und das Zink gleichfalls mit einer Ätherschicht bedeckt wurden. In allem übrigen wurde vollständig unter den oben angeführten Bedingungen gearbeitet.

Zur Erzielung einer besseren Ausbeute ist es notwendig, wie der Versuch zeigte, mit nicht besonders großen Mengen der reagierenden Substanzen zu arbeiten; man nehme z. B. zur Reaktion nicht mehr als 50 g Essigsäureanhydrid und die entsprechende Quantität Jodallyl und Zinkspäne.

Das unter genannten Bedingungen dargestellte Diallylmethylcarbinol wurde beinah vollständig zwischen 155°—160° überdestilliert, und in drei verschiedenen Versuchen wurden aus 50 g Anhydrid folgende Mengen erhalten: beim 1. Versuch 21 g, beim 2. Versuch 22 g und beim 3. Versuch 24 g, folglich im Durchschnitt 22,5 g Carbinol.

Wenn wir die oben angeführte Erwägung über den Gang der Reaktion in Betracht ziehen und die Annahme zulassen, daß die ganze Menge des in die Reaktion eingeführten Anhydrids ausschließlich zur Bildung des Alkohols und des jodzinkessigsauren Salzes verbraucht wird, so müssen sich nach der Theorie aus 50 g Essigsäureanhydrid ca. 61,5 g Diallylmethylcarbinol bilden; folglich entspricht die erwähnte Alkoholausbeute 36,5 %. Wir nehmen jedoch an, daß mindestens $^1/_4$ des Anhydrids im gegebenen Falle zur Bildung des Essigesters von Diallylmethylcarbinol verbraucht werden.

Bei der Reaktion von Jodzinkallyl auf den Essigsäureäthylester wird, nach der Angabe von W. Sorokin[1]), nicht über 16 % des Diallylmethylcarbinols erhalten.

Nach dem Trocknen über wasserfreiem Baryumoxyd und nach nochmaliger Fraktionierung destillierte der erhaltene Alkohol hauptsächlich bei 157°—159° über (Thermometer in den Dämpfen bis 120°). Diese Fraktion ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1400 g Alkohol gaben 0,3900 g CO_2 und 0,1415 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{14}O$:	Gefunden:
C	76,19	75,97 %
H	11,11	11,23 „.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts dieser Fraktion mit dem Sprengelschen Pyknometer ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei	0°	6,2600 g
„ „ „ „	20°	6,2510 g
„ „ Alkohols „	0°	5,4930 g
„ „ „ „	20°	5,3920 g
Spez. Gew. des Alkohols bei	0° auf Wasser bei 0° bezogen	0,87747 g
„ „ „ „ „	20° „ „ „ 0° „	0,86134 g
„ „ „ „ „	20° „ „ „ 20° „	0,86258 g.

Nach der Angabe von B. Sorokin[2]) spez. Gew. des Diallylmethylcarbinols bei 0°/0° = 0,8638 und bei 13°/0° = 0,8523.

Diallyläthylcarbinol.

Die Darstellungsbedingungen dieses Alkohols waren dieselben wie im vorigen Versuche: auf ein Mol. Propionsäureanhydrid wurden zur Reaktion 2 Mol. des Jodallyls genommen und die doppelte Menge Zinkspäne; ebenfalls wurde die Reaktion in Gegenwart von Äther ausgeführt.

---

[1]) Ann. Chem. 185, 171. [2]) A. a. O.

Bei dem einen Versuche wurden zur Reaktion 63 g Anhydrid und 163 g Jodallyl genommen und beim zweiten Versuche 50 g und 130 g.

Der hier dargestellte Alkohol destillierte in seiner Hauptmenge zwischen 175°—178° über, wobei beim ersten Versuche 25 g und beim zweiten 21 g erhalten wurden. Wenn wir hier dieselben Erwägungen gelten lassen, wie in dem vorigen Falle, so müssen wir annehmen, daß beim 1. Versuche ca. 37 % Diallyläthylcarbinol gebildet werden und im 2. Versuche 39 %.

Dieser Alkohol, von neuem mit Baryumoxyd getrocknet, destillierte beinahe vollständig bei 175°—176° (das Thermometer tauchte in die Dämpfe bis 120°, die Außentemperatur 60° und Barometerstand bei 0° 755,6 mm).

1. 0,2000 g des Alkohols gaben 0,5635 g CO_2 und 0,2115 g H_2O.
2. 0,1400 g des Alkohols gaben 0,4060 g CO_2 und 0,1540 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{16}O$:	Gefunden: 1.	2.
C	77,14	76,84	76,83 %
H	11,43	11,75	11,88 „.

Die Bestimmung des spez. Gewichts mit dem Sprengelschen Pyknometer ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	6,2600 g
„ „ „ „ 20°	6,2510 g
„ „ Alkohols „ 0°	5,5465 g
„ „ „ „ 20°	5,4385 g
Spez. Gew. des Alkohols bei 0° auf Wasser bei 0° bezogen	0,88603 g
„ „ „ „ „ 20° „ „ „ 0° „	0,86877 g
„ „ „ „ „ 20° „ „ „ 20° „	0,87002 g.

Diallyläthylcarbinol aus Propionsäureäthylester hat, nach Angaben von A. Smirensky [1]), folgendes sp. Gew.: bei 0°/0° = 0,8776 und bei 17°/0° = 0,8637.

Diallylpropylcarbinol.

Dieser Alkohol wurde unter denselben Bedingungen dargestellt wie in den vorigen Fällen; nur bei einem Versuche wurden $2^1/_2$ Mol. Jodallyl anstatt 2 Mol. genommen, um zu beobachten, ob eine größere Menge der genannten Verbindung nicht einen Einfluß habe auf die Ausbeute des Alkohols. Es stellte sich heraus, daß bei zwei parallelen Versuchen mit je 50 g Buttersäureanhydrid, wobei in einem Falle 103 g Jodallyl und im anderen 133 g genommen waren, beinahe die gleiche Menge des Diallylpropylcarbinols erhalten wurde, nämlich ca. 18 g des Alkohols vom Siedep. 190°—195°, d. h. ca. 41 %.

Diese Fraktion des Alkohols, nochmals mit Baryt getrocknet, destillierte beinahe vollständig bei 192°—194°. Nach

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 60.

den früheren Angaben von P. und A. Saytzeff[1]) bilden sich bei der Reaktion von Jodzinkallyl auf Buttersäureäthylester nur 20 % des Diallylpropylcarbinols.

1. 0,1050 g des Alkohols gaben 0,3000 g CO_2 und 0,1100 g H_2O.
2. 0,1295 g des Alkohols gaben 0,3700 g CO_2 und 0,1385 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden: 1.	2.
C	77,92	77,91	77,92 %
H	11,69	11,74	11,88 „.

Die Bestimmung des spez. Gew. mit dem Sprengelschen Pyknometer ergab folgende Zahlen.

Gewicht des Wassers bei 0°		6,2600 g
„ „ „ „ 20°		6,2510 g
„ „ Alkohols „ 0°		5,5050 g
„ „ „ „ 20°		5,4015 g
Spez. Gew. des Alkohols bei 0°,	auf Wasser bei 0° bezogen	0,87939 g
„ „ „ „ „ 20°	„ „ „ 0° „	0,86286 g
„ „ „ „ „ 20°	„ „ „ 20° „	0,86412 g.

Nach den Beobachtungen von P. und A. Saytzeff[2]) war das spez. Gewicht des Diallylpropylcarbinols folgendes: bei 0°/0° = 0,8707 und bei 20°/0° = 0,8564.

Diallylisopropylcarbinol.

Zur Begründung der oben erwähnten Ansicht über den Verlauf der Reaktion zwischen den Anhydriden einbasischer Säuren und Jodzinkallyl durch Beleganalysen haben wir bei einem Versuche der Synthese des Diallylisopropylcarbinols nicht nur die Ausbeute des letzteren bestimmt, sondern auch die Menge der Isobuttersäure, welche bei der Reaktion als ihr Jodzinksalz nach der zweiten Gleichung resultiert, sowie die Quantität derselben Säure, die durch Verseifung des Isobuttersäureesters erhalten wird.

Zu diesem Versuche wurden in Reaktion 97 g Isobuttersäureanhydrid, 215 g Jodallyl, 270 g Zinkspäne (welche dem Reaktionsgemisch in drei Portionen zugegeben wurden) und eine den vorherigen Versuchen entsprechende Quantität Äther genommen.

Nach Beendigung der Einwirkung und nach dem Zersetzen der Reaktionsprodukte durch Wasser und Schwefelsäure wurde die Ätherschicht von der wäßrigen Flüssigkeit abgehoben und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Aus der Ätherlösung wurde der Äther abdestilliert und der Rest nochmals mit schwach alkalischem Wasser ausgewaschen.

Die wäßrige Flüssigkeit, welche von der Ätherschicht abgezogen war und ebenso alle Waschwässer wurden in eine Retorte gegossen, mit Schwefelsäure stark angesäuert und fast bis zur Trockne destilliert. Das saure Destillat wurde mit Soda übersättigt, bis zu einem geringen Volum abgedampft und mit

[1]) Ann. Chem. 193, 363. [2]) Ann. Chem. 193, 363.

Schwefelsäure zersetzt. Die dabei ausgeschiedene Isobuttersäure wurde durch Äther isoliert, getrocknet und fraktioniert. Die auf diese Weise erhaltene Säure destillierte in ihrer größten Menge bei 152°—154°, wobei 48 g erhalten wurden. Nach obigen Gleichungen mußten 53,5 g dieser Säure erhalten werden, was unserer Meinung nach unsere Annahme über den Gang der Reaktion bestätigt.

Bei der Verseifung des Reaktionsproduktes, das aus der Ätherschicht abgeschieden war und welches aus Diallylisopropylcarbinol und seinem Isobuttersäureester bestand, wurden ca. 6 g Isobuttersäure erhalten. Da aber in diesem Versuche das Carbinol selbst in der Menge von 35 g erhalten wurde, das bei 185°—194° siedete und also 37 % der theoretischen Ausbeute entsprach, und da für diese Menge zur vollständigen Überführung in den Isobuttersäureester 20 g Isobuttersäure notwendig sind, so folgt aus dieser Erwägung, daß das aus der Ätherschicht gewonnene Produkt aus Alkohol und ca. dem vierten Teil seines Isobuttersäureesters bestand.

Die beim Versuche erhaltenen 35 g Diallylisopropylcarbinol gaben nach dem Trocknen mit Baryt und neuer Fraktionierung 30 g Carbinol, welches bei 187°—188° siedete (Eintauchen des Thermometers in die Dämpfe bis 160°, Außentemperatur 50° und Barometerstand bei 0° = 759,8 mm).

1. 0,1220 g des Alkohols gaben 0,3475 g CO_2 und 0,1295 g H_2O.
2. 0,1095 g des Alkohols gaben 0,3125 g CO_2 und 0,1185 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden: 1.	2.
C	77,92	77,68	77,83 %
H	11,69	11,79	12,02 „.

Die Bestimmung des spez. Gew. mit dem Sprengelschen Pyknometer gab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei	0°	6,2600 g
„ „ „ „	20°	6,2510 g
„ „ Alkohols „	0°	5,5620 g
„ „ „ „	20°	5,4545 g
Spez. Gew. des Alkohols bei	0° bezogen auf Wasser bei 0°	0,88859 g
„ „ „ „	„ 20° „ „ „ „ 0°	0,87133 g
„ „ „ „	„ 20° „ „ „ „ 20°	0,87259 g.

Das spez. Gew. des Diallylisopropylcarbinols, nach Beobachtungen von C. Rjabinin und A. Saytzeff[1]), bei 0°/0° = 0,8647 und bei 20°/0° = 0,8512.

Die Untersuchungen werden in derselben Richtung mit Anhydriden ein- und zweibasischer Säuren fortgesetzt.

---

[1]) Ann. Chem. 197, 71.

Zur Alchemie bei den Arabern;

von

Eilhard Wiedemann.

(Schluß.)

III. Über die Alchemie nach *al Sachâwî*.

In der Encyklopädie *Irschâd al Qâṣid*, die Leitung des Strebenden, von einem arabischen Gelehrten des 14. Jahrhunderts, *al Sachâwî*[1]) findet sich ähnlich wie in unserem Konversationslexikon eine Übersicht über die einzelnen Wissenschaften und die in ihnen herrschenden Anschauungen. In kurzer, knapper und übersichtlicher Form behandelt unser Forscher auch die Alchemie. Ich erlaube mir den betreffenden Abschnitt in deutscher Übersetzung wiederzugeben. Der arabische Text hat mir einmal in einem Druck (Ausgabe von Sprenger, Bibliotheca indica, Calcutta 1849) und weiter, Dank der Güte von Herrn Oberbibliothekar Dr. Ehwald, in einer sehr guten Handschrift (Gotha Nr. 163) vorgelegen; die letztere gestattete eine Reihe von Fehlern des Druckes zu berichtigen; in besonders wichtigen Fällen habe ich dies in Anmerkungen bemerkt.

Von *al Sachâwî* rühren übrigens zwei Schriften her, die sich vielleicht mit chemischen Gegenständen beschäftigen: a) Dissertation über die mineralische und animalische Substanz, ihre Gattungen, Arten, Eigenschaften (Eigentümlichkeiten) und b) Auswahl aus den Schätzen über die Zustände der Edelsteine, eine subtile Abhandlung, kompiliert aus Schriften älterer und jüngerer Gelehrter über Edelsteine, deren Gattungen, Eigenschaften, Fundorte und bekannte (gewöhnliche) Preise (vergl. Steinschneider, Z. D. M. G. Bd. 49, S. 260, 1895).

---

[1]) Vgl. Beiträge 3, S. 221; 5, S. 339; 9, S. 181. Statt *al Sachâwî* wird der Mann auch *al Anṣârî* genannt. Über ihn finden sich Angaben in Brockelmann, arab. Literaturgeschichte, Bd. 2, S. 137.

Die Übersetzung unseres Abschnittes lautet folgendermaßen:

Die Wissenschaft *Al Kîmijâ*

ist eine Wissenschaft, durch die man den mineralischen Edelsteinen (Metallen *Ġawâhir*) ihre Eigenschaften nehmen will und ihnen Eigenschaften verleihen, die sie nicht hatten. Das Vertrauen zu ihr (d. h. auf ihre Ausführbarkeit) stützt sich auf die Überzeugung, daß alle Metalle der Art nach nahe verwandt sind und daß der sichtbare Unterschied zwischen ihnen nur accidentelle Dinge betrifft. Ihre Umwandlung ist möglich, weil man nicht leugnen kann, daß in der Natur ein „Sich verändern" vorhanden ist.

Die Hauptmenge der Gelehrten sucht ein Heilmittel (*Dawâ*) herzustellen, das sie bildlich als *al Iksîr* (*Eliksir*) bezeichnen, und das sie nach seinem Stoff als der geehrte Stein (*al Ḥaǧar al mukarram*) nennen [1]) Sie werfen das *Eliksir* auf den Körper; seine Passivität (*Infi'âl*) verändert sich, indem es sich auflöst; es verändert [2]) ihn (den Körper) also, wie das Gift, das in einen

[1]) In Persien heißt der Stein der Weisen (vgl. Redhouse, Lexikon, S. 664) auch „*Gil-i-Ga'ferî* (arabisch *Ġil ǧa'farî*) von Ga'far herrührender Ton." Er trägt wohl seinen Namen von dem *Ġa'far al Ṣâdiq* (699—765), dem sechsten der 12 *Imâme*, der ein Werk über Alchemie, Weissagungen und Vorzeichen verfaßte und dessen Schüler der später erwähnte *Ṣûfî Abû Mûsà Ǧâbir Ibn Ḥajjân* aus Tarsus war, der etwa 776 lebte. Der Beiname *al Ṣûfî* ist ihm wohl, wie Brockelmann mit Recht betont, erst später beigelegt worden, (vgl. hierzu *Ibn Challikân*, Übersetzung von Slane, Bd. 1, S. 301; vgl. auch die Literaturzusammenstellung in H. Kopp, Beitrag 3, S. 13 u. flgde. (1875); da viele der dortigen Angaben aus Hammers Werken geschöpft sind, so sind sie mit Vorsicht zu benutzen). Der obige *Ġa'far al Ṣâdiq* ist es wohl auch, dem das Beiträge VIII, S. 165 erwähnte Werk über die Myrobalanen fälschlich zugeschrieben wurde. — Von dem *Imâm Ġa'far al Ṣâdiq* wird z. B. folgende Anekdote erzählt. Ein Mann hat den *Ġa'far* beschuldigt, ihm seinen Gürtel mit 1000 *Dînâren* gestohlen zu haben. *Ġa'far* gibt dem Mann die 1000 *Dînâre*. Als dieser sein eigenes Geld von Bekannten, die es ihm zum Scherz fortgenommen hatten, zurückerhält, will er den *Ġa'far* die 1000 *Dînâre* wiedergeben. Dieser weist es mit den Worten zurück: „Haben wir einmal etwas von unserem Vermögen fortgegeben, dann kehrt es nicht wieder zu uns zurück. (Raux, Chrestomathie arabe, S. 1).

[2]) Der Druck hat *bâl wa bân*, was gar keinen Sinn gibt. Gotha hat „*bi 'l Dawabân*". Es bedeutet dies wohl, daß dadurch, daß das Elixir sich fein verteilt, es seine Passivität verliert.

Körper eintritt, diesen verändert, freilich zur Gesundheit.[1]) Sie (d. h. die Gelehrten) haben aber ein Äquivalent (Ersatz) (*Badal*) für den Stein, aus dem ein *Eliksir* entsteht, freilich ein anderes (*dûn*) als das *Eliksir* des Steines; weiter haben sie etwas, was dem Stein ähnlich ist, und etwas, was dem Äquivalent ähnlich ist.[2])

Das *Eliksir* des Steines wirkt verschieden, je nach der Substanz, von der es aufgenommen wird; so verwandelt es das Silber in Gold, färbt den weißen *Jâqût* (Hyazinth) rot und verdichtet (fixiert) das Quecksilber zu einer festen Masse. Weiter ruft es in der medizinischen Praxis Wirkungen hervor, die über denen der medizinischen Heilmittel stehen. Es heilt von Epilepsie, vom Aussatz (*Baraṣ* und *Ǵuḏâm*) und ähnlichem wie mit Bezug auf dasselbe *Ḥunain Ibn Isḥâq*[3]) in seiner *Maqâla* (Schrift) über dieses Problem angibt.

Das *Eliksir* des Äquivalentes des Steines wirkt nur einmal, aber ohne sich zu verändern. Man nennt die Darstellung (*Tadbîr*) des Steines und seines Äquivalentes *al Ǵawwânî* (die innere, esoterische). Das *Eliksir* des dem Stein ähnlichen übt eine ähnliche Wirkung wie der Stein aus in einer Hinsicht, und zwar gleichfalls ohne sich zu verändern. Das *Eliksir* des dem Äquivalent ähnlichen wirkt ähnlich wie das Äquivalent, nur verändert es die Hitze des Feuers bei ein- oder mehr-

---

[1]) Der Sinn ist: das Gift verändert den Körper, schadet ihm aber, während das *Iksîr* ihm nützt. Dieser Vergleich lag um so näher, als die Araber die unedlen Metalle als von Krankheiten befallene edle ansahen. Eine hierher gehörige Stelle ist folgende (*Âǰin-i-Akbarî*, übersetzt von Blochmann, Biblioth. indica, Calcutta 1868, S. 40.) „Einige praktische Mechaniker meinen, daß das Metall *Raṣâṣ* (hier Zinn, oft auch Blei) vom Aussatz befallenes Silber ist, und Quecksilber Silber im apoplektischen Zustand, Blei apoplektisches und verbranntes Gold und Bronce rohes Gold ist. Der Chemiker kann wie der Arzt diese erkrankten Metalle nach den Prinzipien der Ähnlichkeit und des Gegensatzes wieder herstellen."

[2]) Als Ausgang für das *Elixir* dienen also vier Substanzen: der Stein, das Äquivalent des Steines und die beiden Substanzen, die diesen beiden ähnlich sind.

[3]) Vgl. zu *Ḥunain Ibn Isḥâq*, Wüstenfeld, Ärzte Nr. 69, S. 26; er lebte von 809—873. Ihm wird in dem Pariser Manuskr., Supplément 878, eine superstitiöse Schrift: „Eigentümliche Kräfte der Edelsteine, über die Verwendung zu Amuletten" zugeschrieben.

maliger Benutzung. Man nennt die Darstellung der beiden „Ähnlichen“ *al Barrânî*[1]) (die auswärtige, exoterische).

Sie (die Gelehrten) sind darüber einig, daß der Stein für die Sinne einfach ist und daß er infolge einer Erzeugung[2]) *Taulîd*) existiert[3]) und daß die Darstellung ihn nur abscheidet. Seine Darstellung geschieht nur[4]) durch das Feuer. Manchmal ist es auch eine Mischung[5]) und bisweilen braucht man bei seiner Darstellung einige Simplicia (Drogen), die waschen und fixieren.[6])

In den Werken von Gelehrten, die sich eigentlich mit den übrigen Gebieten [der Wissenschaft] beschäftigen, kommen Ausführungen über den Stein und Hinweise auf seine Beschaffenheit und seine Darstellung vor und zwar in dunkeln und rätselhaften Anspielungen, weil man verhüten will, daß alle Menschen aus diesen Dingen Vorteil ziehen.

Die Übersetzung der Werke der Alten [über diesen Gegenstand] ist keineswegs wie diejenige der Werke über die anderen Wissenschaften sorgfältig bearbeitet worden.[7]) Die Werke von *Ǵâbir ben Ḥajjân*[8]) sind weitschweifig. Von den Werken der

---

[1]) *Ǵawwânî* und *Barrânî* entsprechen esoterisch und exoterisch. Bei den esoterischem Verfahren wird der Stein bezw. sein Äquivalent selbst benützt, bei dem exoterischen dagegen die diesen ähnlichen Substanzen. Das Wort *barrânî* kommt auch in einem alchemistischen Büchertitel vor (Beiträge II, S. 349).

[2]) D. h. der Stein ist „erschaffen“ und kann nicht künstlich dargestellt, sondern nur abgeschieden werden.

[3]) Druck: *Wuǧûb*, Gotha: *Wuǧûd*.

[4]) Druck: *faqal*, Gotha: *faqaṭ*.

[5]) d. h. er ist mit anderen Substanzen vermengt.

[6]) Druck: *fâqida*, Gotha: *ʿâqida*.

[7]) Dies Urteil ist ein sehr zutreffendes, wie sich aus den Publikationen von Berthelot ergibt.

[8]) Es ist dies der berühmte Alchemist, vgl. Beiträge II, S. 323. — Von Gebers Schriften hat Berthelot (La chimie au moyen âge, Bd. III, L'Alchimie arabe) eine Reihe publiziert, und schließt auf Grund derselben, wie ich selbst (Wied. Ann., Bd. 4, S. 320, 1878), daß die unter Gebers Namen gehenden lateinischen Schriften nicht von *Ǵâbir Ibn Ḥajjân* herrühren können. Daß sie aber auf ziemlich alte arabische Werke zurückgehen, schließt Stapleton auf Grund eines im Jahre 1034 verfaßten Traktates von *al Kâṭî* (Mem. of the Asiatic Society of Bengal, Bd. 1, S. 47, 1905), der den lateinischen, dem Geber zugeschriebenen Werken sehr nahe verwandt ist. Die ächten Schriften von *Ǵâbir* sind in der Tat sehr weitschweifig gehalten und entsprechen dem Urteil, das

Muhammedaner ist musterhaft das Erinnerungswerk (*Taḏkîra*[1]) (Memorial) von *Ibn al Maskawaih*[2]) und die Stufe des Gelehrten (*Rutbat al Ḥakîm*) von *al Maǵrîṭî*[3]) und der Kom-

in dieser Hinsicht *Ibn Chaldûn* (Prolegomenen, Bd. 3, S. 261) fällt. Er sagt: Die Schriften von *Ǵâbir Ibn Ḥajjân*, *Maslama Ibn Aḥmed al Maǵrîṭî* haben nicht die Tendenz wie diejenigen der Physik. Sie zeigen ganz die Art der Ausführungen dieser Verfasser über die magischen Dinge und die übrigen Wunder, wie sie *al Hallaǰ* (ein 922 hingerichteter *Sufî* vgl. *Ibn Challikân*, Bd. 1, S. 424) und anderen zuteil geworden sind; von solchen spricht auch *Ǵâbir* und *Maslama*.

Die Angaben über das Leben von *Ǵâbir Ibn Ḥajjân* hat nach dem *Fihrist* Berthelot mitgeteilt. — Zu *al Ǵâbir* ist ferner Kopp, Beitrag 3, 1875, zu vergleichen.

Bei *Ibn al Qifṭî*, S. 160, heißt es: *Ǵâbir Ibn Ḥajjân al Ṣûfî al Kûfî* (aus *Kûfa*) war ein Führer in den Naturwissenschaften, besonders zeichnete er sich unter ihnen in der Chemie aus. Über diese hat er zahlreiche Schriften und allgemein bekannte Werke verfaßt. Zugleich war er vielen in der Philosophie überlegen, und er fand Anhänger in der Geheimwissenschaft (*'Ilm al Bâṭin*), er schloß sich den Mystikern (*Ṣûfî's*) der Muslime an wie an *Hâriṯ Ibn Asad Muḥâsibî*, *Sahl Ibn 'Abd Allâh al Tustarî* und ähnlichen. — *Muḥammad Ibn Sa'îd* aus Saragossa, der unter dem Namen *Ibn al Maschschâṭ* bekannt ist, *al Asturlâbî* (der Astrolabien verfertigt) aus Spanien erzählt, daß er in Kairo von *Ǵâbir Ibn Ḥajjân* eine Schrift sah: „Über die Herstellung des Astrolab; sie umfaßte 1000 Fragen (*Masail*), an welche nichts heranreicht. (Der Verfasser des letzten Werkes ist kaum der Alchemist, sondern vielleicht *Ǵâbir Ibn Aflaḥ* (vgl. Suter, S. 119); dann wäre aber *Ibn al Maschschâṭ* (der Sohn des Friseurs) bei Suter (S. 104) an eine andere Stelle zu rücken).

Schriften des *Ǵâbir Ibn Ḥajjân*, außer den von Berthelot publizierten, sind neuerdings in Bombay gedruckt, nämlich *Ustuquss al Uss* (Element [στοιχεῖον] des Fundamentes) und 11 Traktate, *Fî 'Ilm al Iksîr* (Über die Wissenschaft des Elixirs).

[1]) Ein sehr häufiger Büchertitel. In H. Chalfa, Bd. 2, S. 271, Nr. 2865 ist eine *Taḏkira fi'l Kîmijâ* (Liber memorialis de Alchymia) von *Ibn Kamûna* angeführt.

[2]) *Ibn al Maskawaih* ist wohl mit dem berühmten Philologen, Philosophen und Arzt († 1030) identisch (vgl. Brockelmann, Bd. 1, S. 342).

[3]) *Abu 'l Kâsim Maslama Ibn Aḥmed al Maǵrîṭî* war ein sehr hervorragender spanischer Mathematiker, der 1007 gestorben ist. Vgl. Suter, Mathem., S. 76, Nr. 176, und Brockelmann, Bd. 1, S. 243, wo auch ausführliche Titel angegeben sind. *Ibn Chaldûn* gibt (Text Bd. 3, S. 192, Übersetzung, S. 208) an, daß *Maslama* ein Werk über Alchemie geschrieben, mit dem Titel *Rutbat al Hâkim* (Stufe des Gelehrten), es sollte als Gegenstück zu einem anderen Werke mit dem Titel *Ǵâjat al Hâkim* (das Endziel des Gelehrten) über die Magie und die Talismane dienen. *Maslama* selbst sagt, daß diese beiden Werke

mentar der Abschnitte (*Scharch al Fuṣûl*) von *'Aun Ben al Mundir.*[1])

Es gibt auch Gelehrte[2]), die zur Erreichung dieses Zieles einen andern Weg wandeln. Sie beabsichtigen nämlich, die Wirkungen der Natur in dem Grundstoff (*al Mâdda al aṣlîja*) nachzuahmen. Sie benutzen dabei Kunstgriffe, indem sie sich auf die Kenntnis dessen stützen, was in dem Gold an Quecksilber und Schwefel enthalten ist; denn diese beiden bilden den Grundstoff aller Metalle und die Vereinigung zwischen dem Quecksilber uud dem Schwefel ist auf Grund dieser Beziehung offenbar, und sie (die Gelehrten) machen sie zu einer festen durch ein gut unterhaltenes Feuer, das an Glut kräftiger als das in der Grube (in der Erde) ist wegen der Kürze der hierbei zur Verfügung stehenden Zeit; gerade wie der Ton durch das Feuer zu Porzellan gebrannt wird und dem Steine gleicht, den die Natur in Tausenden von Jahren verfestigt hat. Wenn auch dieser Schluß (diese Kontrolle) richtig in der Theorie[3]) (*Naẓr*) ist, so ist er doch sehr schwierig in der Ausführung (*'Amal*).

Von den Gelehrten schlagen manche einen dritten Weg ein zur Erreichung des Zieles (des gesuchten Körpers), da sie das gegenseitige Verhältnis der Metalle dem Volumen und dem Gewichte nach kennen.[4]) Aus ihrer (der Metalle) Gesamtheit vereinigen sie (setzen sie zusammen) einen Körper, der dem Gewicht und dem Volumen des gesuchten gleich ist und sie kennen diese Vermutung durch die Wagen.[5])

---

das Produkt der Philosophie und die Frucht der ganzen Wissenschaft sind. — Er sagt ferner, daß, wer diese Werke nicht versteht, in gleicher Weise ein Fremder in der Philosophie und in der Wissenschaft ist.

[1]) Über den Verfasser und das Werk konnte ich nichts in Erfahrung bringen. *al Bêrûnî* erwähnt ihn als einen Mineralogen. Beiträge VIII, S. 164.

[2]) Dies ist die zweite Gruppe von Gelehrten, die von der allgemeinen Anschauung, daß die Metalle aus Schwefel und Quecksilber bestehen, ausgehen.

[3]) Es soll wohl heißen: dieser sich auf praktische Erfahrungen gründende Schluß ist richtig.

[4]) Es bezieht sich dies auf die spez. Gewichtsbestimmungen (vgl. Beiträge VIII).

[5]) d. h. sie kommen zu diesem Resultat durch Wägungen. Die Alchemie heißt auch die Wissenschaft der Wage (*'Ilm al Mîzân*), da es

Das ist, was wir von den Ansichten der Gelehrten über diese Wissenschaft wissen.

---

gilt, die Zusammensetzungen (*Tarkîb*), das Verhältnis der Grundstoffe und ihre Beziehungen (*Nisba*) zu ergründen.

Einen wie großen Wert auf die quantitativen Verhältnisse bei den Prozessen gelegt wurde, zeigen die zahlreichen Angaben in Kap. III und IV des oben erwähnten Werkes von *al Kâṭî*, und zwar wie Stapleton (S. 48) betont, 700 Jahre vor Black und Lavoisier. Auch sonst enthalten chemische Schriften oft Gewichtsangaben. Darauf weist folgender Vers bei *Ibn Danijal* (Stück I ed. Jacob, S. 4 im Druck) hin: „Und der, der das Elixir darstellt, (*al muddabir*) wird höckerig genannt in seinem Tun und in seiner Genauigkeit im Abwägen (der Text hat *'Ilm* = Wissen, statt *Aml* = Tun).

Welcher Wert auf Gewichtsbestimmungen gelegt wird, zeigt ferner die Tatsache, daß die Reinheit von Substanzen nach der Gewichtsmenge der Verunreinigungen beurteilt wird.

So heißt es von dem Ort *Schîz* in Persien (*Jâqût*, Bd. 3, S. 354): Bei ihm kommt Quecksilber vor, das besser, schwerer und reiner, als das von *Chorasân* ist. Wir haben es untersucht und von 30 Teilen bleibt einer in dem Linnen als mineralisches Silber (?) übrig. Solches finden wir nicht im Osten. (Mit dem letzten Satz ist wohl gemeint, daß dasjenige im Westen, in Spanien, ebenso rein oder reiner ist). Quecksilbergruben in Persien werden noch erwähnt in dem Bezirk von *Iṣṭachr* bei *Dârâbǧird* (*Iṣṭachrî*, S. 155) und bei *Bâmijân* (*Qazwînî*, Bd. 2, S. 103).

Von den Bergwerken in Spanien gibt der Geograph *Edrîsî* (Text S. 213, Übersetzung S. 265) einen genauen Bericht: „In der Nähe der Festung *Abâl* [oder *Ibâl* in Spanien] finden sich die Quecksilbergruben, aus denen man Quecksilber, sowie den Zinnober (*Zinǧafar*) hervorholt, die nach allen Teilen der Welt fortgeschafft werden. Dazu werden mehr als 1000 Arbeiter verwendet, von denen die einen in die Grube herabsteigen und mit dem Brechen der Steine sich beschäftigen, die anderen sind beim Transport des Holzes verwendet, das zum Verbrennen (Erhitzen, *ḥaraq*) des Minerals dient, andere zu der Fabrikation der Gefäße, in denen man es schmilzt (*sabak*) und in denen man das Quecksilber sublimiert (*Tas'îd*) und andere bei der Bedienung der Öfen und des Verbrennens. Die Tiefe der Gruben ist 250 Ellen (*Qâma*)." Das Vorkommen des Quecksilbers in Spanien wird natürlich von den Kosmographen und Geographen vielfach erwähnt, so z. B. auch bei *al Maqqarî* (Chrestomathie arabe ed. Simmonet und Lerchundî, S. 17 bezw. 19); an der ersten Stelle teilt er mit, daß das Quecksilber in der Gegend von Cordova vorkommt, an der zweiten, daß die Quecksilbergruben sich im Berge *Burânus* (Mons Marianus = Sierra Morena) befinden, und daß von dort aus alle Gegenden mit Quecksilber versehen werden.

Über das Fort *Abâl* habe ich nichts Näheres finden können. Eine Angabe bei *Edrîsî*, daß das Fort eine Tagreise nördlich von Kordova

Die Unüberlegten (*Ǵâhil*)[1]), welche den Versuch als ein Probieren ohne Regel (*Qijâs*) unternehmen, erstreben das Resultat trotz ihrer Unkenntnis in diesen Prämissen, so daß sie kein Resultat auf Grund von Prämissen erreichen. Sie beschäftigen sich bei den Metallen mit dem Kalzinieren, dem Lösen, der Fixation (*'Aqd*). Sie bedienen sich des Quecksilbers beim Kalzinieren der reinen Körper. Und den Schwefel und den Vitriol und was es außer diesen beiden gibt, kalzinieren sie, indem sie es rosten lassen. Durch das, was sie dabei erzielt haben, wollen sie die Fixation des Quecksilbers offenkundig und fest machen und erreichen durch die Fixation eine feste Färbung[2]), aber sie erreichen das Gewünschte nicht. Dann neigen (wenden) sie sich zur Reinigung des Schwefels und fixieren mit ihm das Quecksilber, dann kalzinieren sie es. Ferner wollen sie, daß es (das Quecksilber) färbe, aber ohne Erfolg. Sie kommen nämlich nicht weiter als bis zum Weißfärben des Kupfers durch das Quecksilber und das Arsenik (*Zarnîch*), die sublimierten.[3]) Sie begnügen sich damit, daß die *Tûtijâ*[4]) das Kupfer in ähnlicher Weise färbt. Es gibt solche, die ihren Blick (Sinn) von der Behandlung der mineralischen Substanzen abwenden und sich mit den tierischen beschäftigen, wie Haaren, Eiern, Galle usw. Sie scheiden aus ihnen wäß-

---

gelegen ist, lehrt, daß es sich um die berühmten Quecksilbergruben von *Al madên* (*al Ma'din* = Bergwerk) handelt (sie liegen etwa 100 km nördlich von Kordova). Im Spanischen heißt der Ort *Al Madên de Azogue* (*Azogue* = *Zibaq* = Quecksilber) zum Unterschied von anderen Bergwerken. Jetzt werden dort etwa 4000 Arbeiter beschäftigt und die Gruben reichen bis zu etwa 300 m Tiefe.

[1]) *Ǵâhil* kann man mit unüberlegt übersetzen, da diese Leute ohne Überlegung, ohne sich auf Prämissen zu stützen, ihre Versuche anstellen, wild darauf los experimentieren (vgl. dazu Goldzieher, Muh. Studien, Bd. I, S. 221). Es bedeutet auch die Barbaren, vgl. denselben in Kultur der Gegenwart, I. 1, S. 96.

[2]) Der Druck und das Manuskript weichen hier stark von einander ab. Die Stelle ist kaum verständlich.

[3]) Druck hat falsch *muqa"ad*, Gotha richtig *muṣa"ad*.

[4]) *Tûtijâ* hat mehrere Bedeutungen; hier bezeichnet es unreines Zinkoxyd, das mit Kupfer und Kohle erhitzt, das Kupfer gelb unter Bildung von Messing färbt.

rige Reinigungsmittel[1]), feine Öle und offenkundige[2]) Kalke ab. Und dort brechen sie [mit ihren Operationen] ab. Sie gehören zu den Verlustreichen. „Diejenigen, welche ihr Trachten nach irdischem Leben irreführt, die aber wähnen, daß sie ein Werk schön ausführen.“[3])

Das Wort *Kîmijâ* ist hebräisch, das arabisiert ist, seine Wurzel ist *Kûn jah*[4]), das will sagen, wohltätiger als[5]) Gott der höchste.

Eine ganz interessante Ergänzung zu dem obigen gibt der Schluß des Kapitels über die Chemie[6]) in den *Mafâtîḥ al 'Ulûm*, den Schlüsseln der Wissenschaften, einer Schrift, die technische Ausdrücke erklärt (vgl. Beiträge 6, S. 16). Dort heißt es:

Al Iksîr (Elixir). Dies ist das Heilmittel, welches, wenn man mit ihm ein geschmolzenes Metall kocht, dasselbe in Gold, Silber oder etwas derartiges umwandelt, wobei die Farbe gelb oder weiß wird.

Der Stein. Dies ist bei ihnen [den Alchemisten] das Ding, mittels dessen die Kunst möglich ist, d. h. dasjenige, aus dem das Elixir hergestellt wird. Von ihm gibt es zwei Arten, den tierischen und den mineralischen. Der bessere ist der thierische. Seine Unterarten sind: das Haar, das Blut, der Harn, die Eier, die Gallen, die Gehirne, die Hirnschalen, die Muschel (Ohrmuschel), das Horn. Der beste von ihnen ist das Menschenhaar, dann die Eier. — Die Unterarten des mineralischen Steines sind von den Metallen Gold, Silber, Blei,

---

[1]) Gemeint sind die trocknen Destillationsprodukte der organischen Substanzen und deren Asche, die Soda bezw. Kaliumcarbonat enthält. — Von einer Pflanze heißt es an einer anderen Stelle: Und die Kraft ihrer Asche ist eine reinigende, zunehmende Kraft. (Dozy, Suppl., Bd. 2, S. 213).

[2]) Der Druck hat „reine“.

[3]) Der Vers stammt aus Sure 18, Vers 104, mit Bezug auf Vers 103, in dem schon das Wort „die Verlustreichen“ vorkommt.

[4]) Das „*jah*“ entspricht *Javeh*, dem hebräischen Namen von Gott.

[5]) Druck: *Innahû*, Gotha richtig: *an'am*.

[6]) Ich hoffe, bald das ganze Kapitel mit einem Kommentar mitteilen zu können.

Zinn[1]) und von den flüchtigen Substanzen Quecksilber, *Zarnîch*, (d. h. die Schwefelarsenverbindungen, Auripigment und Realgar) Schwefel und Salmiak (*Nûschâdir*).

Qâl'a al Zarnîch ist die Seele (das Prinzip) der Weißheit (weißen Farbe) und der Schwefel die Seele der Röte[2]) und das Quecksilber der Geist beider zusammen.

Das Eliksir ist aus Körper und Geist zusammengesetzt.

Zu der eben angeführten Stelle aus den *Mafâtîḥ* gibt eine willkommene Ergänzung ein Kapitel des 27. Abschnittes des oben erwähnten Werkes von *al Ġaubarî*. Es lautet etwa:

Enthüllung über Geheimnisse betreffs ihres geehrten (*mukarram*) und größten Steines. Ihr, die Ihr dies mein Buch studiert, wisset, daß ich *'Abd al Raḥîm Ibn 'Omar*[3]), denen, die in dieser Kunst die Bedeutendsten sind, begegnet bin. Ich sah, daß jede Schule (*Qaum*) von einer Sache erklärte und behauptete, daß sie der geehrte Stein sei. Nach Maß der Tiefe ihres Eindringens in die Wissenschaft stellten sie dafür das Indicium und den Beweis auf.

Einige sagen, daß es das Salz sei und sehen als Indicium dafür an, daß es das erste ist, dessen der zur Welt Gekommene bedarf, und das letzte ist, dessen der Todte bedarf.[4]) Andere sagen, daß es Eier sind, und sie bekennen sich dazu, daß dies möglich ist, da aus ihnen das hervorkommt, was seine [eigenen] Eigenschaften erzeugt, und sie nennen die Eier Inbegriff der Wunder.

Andere nennen das Haar; und ich faßte dies ins Auge

---

[1]) *Raṣâṣ al Usrubb* und *Raṣâṣ al Qal'aí*. Das Wort *Raṣâṣ* wird für Zinn und Blei verwendet, deshalb ist es durch die gewöhnlichen Namen für Blei *Usrubb* und Zinn *Qal'aí* charakterisiert.

[2]) Die Bezeichnungen kommen von den färbenden Eigenschaften des Schwefels bei Quecksilber und der Arsenverbindungen her (s. oben).

[3]) Es ist dies der Name von *al Ġaubarî*.

[4]) Hier fügt die Gothaer Handschrift ein: „und sie sagen, daß Gott die Geheimnisse hineinlegte." Leyden fügt hinzu: „sie sagen, daß Gott dadurch dem Menschen in die Erinnerung zurückgerufen hat, wie er aus seinem Mutterleibe kam."

Über die Verwendung des Salzes bei dem Fest am siebenten Tage nach der Geburt vgl. Lane, Sitten und Gebräuche, Bd. 3, S. 138. Spezielles über die Verwendung nach dem Tode habe ich nicht finden können.

und sah, daß hierfür ein offenbarer Beweis vorliegt; bei meinem Leben! es kommt und geht, ist tausendfach und gehört zu dem, was seine eigenen Eigenschaften erzeugt.[1])

Ferner sagt *Jusûa Ibn Nân*, daß es das Blut ist, und einer der Gelehrten (*Scheich*) dieser Wissenschaft sagte mir, daß dies das richtigste ist, was wir fanden. Dafür führte er als Beweis an, daß es das Leben [-selement] des Menschen ist, und daß, wenn er stirbt, das Blut von ihm fortgeht; ferner ist die Veränderung des Blutes bei seiner Koagulation und Bearbeitung wunderbar. Andere sagen, es sei der Harn, andere der Kot, andere die Knochen, andere die natürlichen Steine, andere die Augen der Tiere.[2])

Alle geben etwas an und sagen „Das ist der geehrte Stein.“[3])

IV. *Al Fârâbî.* Über die Notwendigkeit der Alchemie.

Unter den arabischen Philosophen nimmt *al Fârâbî* († 950)[4]) eine ganz hervorragende Stellung ein. Er ist einer der fünf

---

[1]) Wie bei den Eiern, spielt hier das fortwährende Neuentstehen eine Rolle.

[2]) Nach dem Tode sind die Arterien blutleer; eine Tatsache, die in der Lehre vom Vakuum eine Rolle gespielt hat (vgl. E. Wiedemann, Unterrichtsblätter für Mathem. usw. 1906).

[3]) Nach einem syrisch-arabischen Text gibt Berthelot (La Chimie au Moyen Âge, Bd. II, S. 183) eine Liste der zur Herstellung des Elixirs verwandten tierischen Substanzen; es heißt dort: Es sind die Haare, der Schädel, das Gehirn, die Galle, das Blut, die Milch, das Ei, der Urin, das Perlmutter, die Hörner. — Das vornehmste ist das Haar, dann kommt das Gehirn, das Ei usw.

[4]) *Al Fârâbî*'s vollständiger Name ist: *Abû Naṣr Muḥammed Ibn Muḥammed Ibn Tarchân Ibn Uzlaġ al Fârâbî.* Über *al Fârâbî* hat sehr eingehend gehandelt Steinschneider, Mém. de l'Acad. de St. Petersbourg (7), Bd. 13, Nr. 4, 1869; unsere Schrift ist dort S. 76 besprochen. Zu seinen Schriften vgl. Brockelmann, arab. Literaturgesch., Bd. 1, S. 210; seine philosophische Tätigkeit ist von de Boer, Philosophie des Islâm, S. 98, gewürdigt. Eingehende Studien über dieselbe und die Beziehungen der arabischen Philosophie zu der griechischen finden sich in den Publikationen F. Dietricis: *Al Fârâbî*'s philosophische Abhandlungen (Leyden 1890, 1892) und der Musterstaat von *al Fârâbî* (Leyden 1900). Die Abhandlung über die Politik ist in Beirût 1901 gedruckt. — Eine kleine handschriftlich in Paris vorhandene Schrift lat. 7156 vom

Hauptrepräsentanten der Bestrebungen der Muslime auf diesen Gebieten; er steht zeitlich zwischen *al Kindî* († 850) und *Ibn Sînâ* († 1037) und ist ein jüngerer Zeitgenosse von dem Arzt, Philosophen und Alchemisten *al Râzî* (Rhases, † 923 oder 932).

Im folgenden soll eine Abhandlung von *al Fârâbî* mitgeteilt werden, die die Notwendigkeit der *Alchemie* nachweisen soll. Sie war jedenfalls bei den *Muslimen* weit verbreitet. Ich habe zwei Handschriften derselben einsehen können, die eine findet sich in Leyden[1]), die andere in Berlin.[2]) Ferner hat *Ḥ. Chalfa* in seinem bibliographischen Lexikon (Bd. 5 S. 272) in dem Artikel Wissenschaft der *al Kîmijâ* ein Stück von *al Fârâbî*'s Ausführungen mitgeteilt. Er hat, wie er angibt, dasselbe einer Schrift des großen Philosophen *Abû Bekr Ibn al Sâiġ* (Sohn des Goldschmiedes), bekannt unter dem Namen *Ibn Bâǧǧa*[3]) (Avempace † 1139), entnommen.

Von der Leydner Handschrift hatte mir Herr Graf Dr. Landberg eine Abschrift und Herr Prof. Lorentz in Leyden eine Photographie in liebenswürdigster Weise hergestellt. Die Berliner Handschrift waren die Herren Dr. Kern und Dr. Mittwoch so gütig für mich abzuschreiben und zu vergleichen. Allen diesen Herren sei bei dieser Gelegenheit auf das beste gedankt.

Die beiden von mir benutzten Handschriften zeigen untereinander und von dem Text bei *Ḥ. Chalfa* mancherlei Abweichungen, bald ist der eine, bald der andere Text ausführ-

---

XIV. Jahrhundert hat nach Hoefer mehr Interesse für die Botanik, als für die Alchemie. Vielleicht ist alchemistisch die folgende Schrift mit dem sehr sonderbaren Titel: Über die Vorrichtungen zum Aufhängen der Gefäße u. dgl. (*Ibn Abî Uṣaibi'a*, S. 139).

Die Schrift über die Wissenschaften, über die ich demnächst näheres veröffentlichen werde, enthält keine Andeutungen über *al Fârâbî*'s Stellung zur Alchemie.

[1]) Leyden Nr. 1270 (cod. 1002 (8) Warn), Katalog, Bd. 3, S. 202.

[2]) Berlin Nr. 4178, Ahlwardt, Katalog, Bd. 3, S. 533.

[3]) Die Angabe, daß Avempace zu unserer Schrift Glossen verfaßt habe, dürfte auf einem Mißverständnis beruhen, denn die bei *Ibn Abî Uṣaibi'a*, Bd. 2, S. 64, Z. 6 zitierte Schrift von *al Fârâbî* bezieht sich auf psychologische Probleme, und diese hat Avempace behandelt (vgl. dazu Gayangos History extracted from al Makkari, Bd. 1, Appendix, S. XVI).

licher; es werden auch nicht immer dieselben Ausdrücke gebraucht. Schon daraus ergibt sich eine unsichre Überlieferung, möglicherweise sind aber von *al Fârâbî* selbst zwei etwas verschiedene Redaktionen vorhanden. Weiter ist der Text in beiden Handschriften ziemlich schlecht, indess läßt sich bei Benutzung beider der Sinn im wesentlichen feststellen, wenn sich auch nicht überall der Wortlaut vollkommen angeben läßt. Es wird das durch den schwülstigen Stil, der gerade diejenigen Eigenschaften zeigt, gegen die sich die Erörterungen wenden, erschwert. Überhaupt zeigt die Schrift nicht die Klarheit, die sonst an *al Fârâbî*'s Werken von Kennern der islâmischen Philosophie gerühmt wird.

Wir geben nun die Übersetzung von *al Fârâbîs* Schrift:

Abhandlung des gelehrten[1]), vortrefflichen, des im Wissen sicheren, dessen, der der Wahrheit nachgeht, *Abû Naṣr al Fârâbî*, Über die Notwendigkeit der Kunst der Künste[2]) und sie ist das Elixîr.[3])

Es sagt der Weise, Vortreffliche, der im Wissen sichere, der der Wahrheit nachgeht, die Barmherzigkeit Gottes sei über ihm: Meine Absicht ist, in dieser Abhandlung die Notwendigkeit dieser Kunst auseinander zu setzen und zu zeigen, auf welchem Wege sie sicher gestellt wird und die Ursache anzugeben, welche eintritt, so daß in ihr irrt, wer irrt.[4]) Die Irrenden zerfallen in zwei Gruppen. Eine Gruppe stellt sie in Abrede und verwirft sie, die andere Gruppe beweist sie und überschreitet die Grenze der Möglichkeit. Beide Teile irren darin.

Ich sage, daß die Leute, welche diese Kunst nieder-

---

[1]) Bei *Ibn Abî Uṣaibi'a* (Bd. 2, S. 139) heißt der Titel unserer Schrift: Über die Notwendigkeit der Kunst *al Kîmijâ* und Widerlegung derer, welche sie entkräften wollen.

[2]) Die Kunst der Künste oder gewöhnlich die Kunst ist eine sehr häufige Bezeichnung für die Alchemie.

[3]) Hier wird Elixir = Alchemie gesetzt. Über die Ableitung des Wortes ξήριον vgl. Beiträge 2, S. 351. Zur Geschichte des Wortes Chemie vgl. auch G. Hoffmann in Ladenburgs Handwörterbuch, Bd. 2, S. 516.

[4]) Leyden hat „die Ursache für die Irrtümer, welche dem, der sich mit ihr beschäftigt, zustoßen."

geschrieben haben, sich dabei dunkler Ausdrucksweisen[1]) bedienen wollten.[2]) Daher versteht sie nur ein Gelehrter, der einer ähnlichen (derselben) Schule, wie sie [jene Leute] angehört. Bei einer Auseinandersetzung [Erklärung] über sie [die Kunst] verwenden sie dichterische Phrasen. Einige von diesen ahmen dabei [nämlich durch die dunklen Ausdrücke] die Wahrheit nach, einige bringen Unwahres vor.[3]) Die Erlangung der Erkenntnis in der Kunst ist wegen ihrer Phrasen unmöglich, weil ihre Rede über sie (die Kunst) nicht dem entspricht, was an der Oberfläche liegt, wie die Unwissenden meinen, [d. h. die Worte haben ungewöhnliche Bedeutungen].

Dann haben sie die trügerischen Phrasen, durch welche man die Wahrheit nachahmt, geblendet, weil diese der Poesie ähnlich sind und eine Phrase reiht sich an die andere, so daß den Verstand hierüber Verwirrung, Erstaunen und ein Schwanken von Ansicht zu Ansicht ergreift.

Würden ähnliche Phrasen bei der Erklärung der Dinge, welche die große Menge häufig benützt, angewendet, so wäre

---

[1]) Der folgende Abschnitt betont weitschweifig, daß in den Werken der Alchemisten rätselhafte und phrasenhafte Ausdrücke verwendet werden, die das Verständnis erschweren. Der Text läßt gerade an dieser Stelle viel zu wünschen übrig.

Auch *Ibn Chaldûn* (Bd. 3, Text S. 193, Übers. S. 208) betont die rätselhaften Ausdrücke bei den alchemistischen Schriften, vor allem auch bei denen eines gewissen *Ibn al Maġrabî*, (Sohn des Nordafrikaners); so daß man sie kaum verstehen kann, falls man nicht die Terminologie der Kunst studiert hat. Als Grund führt er an, daß man die Alchemie als eine Art der Magie betrachten müsse, da man Gold mittels einer Substanz schaffen will, die nicht speziell zur Bildung dieses Metalles bestimmt gewesen ist. So hatten sie *Ġâbir* und *Maslama* aufgefaßt. Da die Magie aber von den verschiedensten Religionen getadelt wird, so hätten sie deshalb die rätselhaften Ausdrücke benutzt und nicht, um sich die Kenntnis allein zu bewahren, wie Leute, die nicht gründlich die Frage studiert hatten, behaupteten. (Zu diesen würden *al Fârâbî* und *al Sachâwî* gehören.) Daher kommen auch nach *Ibn Chaldûn* die beiden Namen der Werke von *Maslama*, von denen *al Ġâja* das allgemeinere ist. Beide behandeln vielfach dieselben Fragen.

[2]) Fehlt in Leyden.

[3]) Hier hat noch Leyden „aber die meisten sind nicht korrekt in irgend einer Hinsicht und die Erkenntnis ist durch diese schwindelhaften Phrasen bei ihrer Ähnlichkeit mit der Poesie unmöglich."

man von dem Verständnis weit entfernt, gerade wie man dies bei beliebigen Rätseln der mannigfachsten Art bezweckt.

So ergibt sich mit Notwendigkeit, daß man diese Kunst nicht aus dem versteht, was über sie für die Begehrenden geschrieben worden ist. Sie ist selbst [dann] höchst dunkel, nachdem man sie durch die gewöhnlichen Ausdrücke erklärt hat. Denn sie ist einer der Teile der Naturwissenschaft, deren Verständnis zuerst schwer ist. Es ist nicht möglich, daß man ihre *Taṣdîq* und vollkommene *Taṣawwur* von ihr erhält[1]), ehe man den Teil der theoretischen Naturwissenschaft über diejenigen zusammengesetzten Körper kennt, deren Teile untereinander ähnlich sind: dies sind die Mineralien. Das Wissen in ihr ist nur möglich nach der vollkommenen Kenntnis der Kunst der Logik und derjenigen Teile der Naturwissenschaft, welche diesem Teil vorausgehen.

Der Grund dafür, daß sie die dunklen Ausdrücke anwenden, ist der, daß, wenn sie die Sache entschleierten und nicht mit Rätseln umschanzten, dann die Völker und Städte einen sehr großen Schaden erleiden würden. Bei der genaueren Untersuchung ergibt sich deutlich, daß, wenn die Menschen die Praxis dieser Kunst kennen würden, dann der kulturelle Zusammenschluß nicht vollkommen sein würde, da der Nutzen, welcher bei dem Gold und Silber liegt, fehlen würde. Wenn man aber zu einem anderen *Ǵauhar* (Metall) greifen würde,

[1]) Die Bedeutung von *Taṣdîq* und *Taṣawwur* ergibt sich aus folgenden, bei der Schilderung von *al Fârâbî*'s Philosophie von de Boer (Geschichte der islâmischen Philosophie, S. 102) gegebenen Ausführungen. Nach der Beziehung ihrer Gegenstände zur Wirklichkeit zerfällt die Logik in zwei Teile: der erste Teil umfaßt die Lehre von den Begriffen und Definitionen (*Taṣawwur*), der zweite diejenige von den Urteilen, Schlüssen und Beweisen (*Taṣdîq*). Die Begriffe, mit denen die Definitionen in ganz äußerlicher Weise zusammengestellt werden, haben an sich keine Beziehung zur Wirklichkeit, d. h. sie sind weder wahr noch falsch. Unter Begriffen versteht *al Fârâbî* hier die einfachsten seelischen Gebilde, d. h. sowohl die aus sinnlicher Wahrnehmung stammenden Vorstellungen einzelner Gegenstände als die ursprünglichen, dem Geiste eingeprägten Begriffe, wie das Notwendige, das Wirkliche, das Mögliche. Solche Vorstellungen und Begriffe sind unmittelbar gewiß. Man kann den Sinn des Menschen darauf hinlenken, seine Seele darauf aufmerksam machen, sie ihm aber nicht vordemonstrieren, nicht aus Bekanntem ableitend sie erklären, da sie an sich im höchsten Grade klar sind.

so wären die Operationen ebenso wie die bei dem Gold und Silber[1]) (wenn überhaupt etwas gefunden wird, was diese beiden Metalle ersetzt).[2])

Deshalb setzen sie auch in ihren Werken nichts von der Praxis dieser Kunst auseinander; auch ist in ihnen nicht ihr Ziel sie [die Kunst] zu lehren und nicht, sie der Menge bekannt zu geben. Sie wollen nur den Verstand [zum Interesse] an der Wissenschaft erwecken, da solches [das Herstellen von Gold] zu den Dingen gehört, nach welchen der Mensch sich von Natur zunächst sehnt, so daß ihn dies Sehnen zu dem Erwerb der Wissenschaft ruft. Der, der die vollkommene Einsicht besitzt, erlangt die vollkommene Kenntnis und das Glück, von einer Seite, von der er es nicht merkt. Seine Freude an dem, was er von der Philosophie erreicht hat, ist dann größer als seine Freude über das Ergebnis (den Ertrag) dieser Kunst. Und bisweilen sind die armseligen Dinge die Ursachen für die großen.

Aus der Erklärung dessen, was wir vorausgeschickt haben, folgt, das man diese Kunst nur ausüben kann, falls man bei der eingehenden Beschäftigung mit den Mineralien eine wirksame Entdeckung macht, und eine sichere Kenntnis in diesem Teile der Wissenschaft erreicht. Man kann nur nach der Absolvierung der Philosophie sie erfassen und nur die Philosophen können sie erreichen. (Wer sie zu erlangen bestrebt ist, dessen Anteil an den Teilen der Philosophie wird groß; sie ist eine vollkommene Wissenschaft, bei deren Kenntnis der Mensch die Wirklichkeit der Dinge erfaßt, so daß er die Kunst entsprechend dem Inhalt seiner Kenntnisse versteht.)[3])

Wenn ein anderer als ein Philosoph sie [die Ausführung dieser Kunst] erreicht hätte, so wäre das große Verderbnis in die Welt gekommen.

Wenn du die Bücher der Schriftsteller über diese Kunst durchsiehst, so findest du, daß sie sagen, daß man, ehe man sich mit ihr beschäftigt, sich mit Mathematik und Naturwissenschaft beschäftigen muß. Und was (welche Vorstellung) in der

---

[1]) Leyden hat: Und es ist klargestellt bei den Gelehrten, daß Handeltreiben mit Gold und Silber notwendig ist, und es wird kein Metall gefunden, das sie beide überhaupt erreicht.

[2]) Hier ist der Text sehr verderbt.

[3]) fehlt in Leyden.

Seele von ihr ist, stimmt überein mit der Erscheinung der Sache von außen.

Aristoteles[1]) hat in seinem Werk über die Mineralien bewiesen, daß sie (die Kunst der Chemie) zu den ausführbaren Dingen gehört, freilich zu denen, deren Ausführung (Praxis) Schwierigkeiten bereitet (bei Gott!), falls nicht zufällig Umstände eintreten, durch die das Auffinden erleichtert wird. (Dies besteht darin, daß der in ihr Forschende ganz außerordentliches Glück hat und daß ihm alle Zweige der Naturwissenschaften bei ununterbrochenem Probieren gegenwärtig sind und er die Lösung der von den Gelehrten in ihr verwandten rätselhaften Ausdrücke findet.)[2])

Dazu untersucht Aristoteles sie [die Kunst] zunächst in diesem Werk nach der Methode des Syllogismus, so daß er nach seiner Gewohnheit sie durch einen Schluß feststellt und sie durch einen anderen Schluß widerlegt, wobei er des letzteren Widerspruch gegen die Prinzipien mannigfach zeigt. Dann stellt er sie zunächst durch einen Beweis sicher, den er aus zwei Prämissen zusammensetzt, die er im ersten Teil dieses Werkes festgestellt hat. Eine derselben ist, daß das Gold, das Silber und alle Metalle, welche das Feuer nicht verbrennt, sondern nur glänzend macht, einem Geschlecht (*Ǵins*) aber zahlreichen Arten (*Nauʿ*) zugehören. Die Unterschiede, welche sich bei ihnen finden, sind nicht solche in ihrem Wesen (*Mâhîja*), sondern z. Tl. solche in den wesentlichen (*ḏâtîja*), z. Tl. in den zufälligen Accidentien. Die zweite (Prämisse) ist, das je zwei Dinge, die zu einer Art (*Nauʿ*) gehören, durch ein Accidenz unterschieden sind, so daß die Umwandlung jedes einzelnen von ihnen in das andere möglich ist. Ist die Trennung leicht, so ist die Umwandlung leicht, ist erstere schwer, so ist es auch letztere.

Die Schwierigkeit in dieser Kunst rührt nur von dem Unterschied der meisten Metalle in den wesentlichen Accidentien her. Es ist ähnlich [wahrscheinlich], daß der Unterschied zwischen dem Gold und dem Silber sehr klein ist.[3])

Aus dem, was wir ausgeführt haben, erhellt die Ursache,

[1]) Von hier an fängt die Stelle in H. Chalfa an.

[2]) ( ) fehlt in Leyden und bei H. Chalfa.

[3]) Hier hört H. Chalfa auf.

welche die große Menge zum Irrtum bringt hinsichtlich ihrer Feststellung und in dem Zuweitgehen in ihrer Verwerfung, nämlich derjenigen ihrer Möglichkeit, während sie den, der keine Übung in der Wissenschaft hat, zu ihrer Verfälschung führt. Die beiden Ansichten sind unrichtig.

Lob sei Gott dem Einzigen und Gott segne unseren Herrn *Muḥammed* und seine Familie und gebe ihm Frieden.

Die oben erwähnte Schrift des Aristoteles über die Mineralien (*Kitâb fil Ma'âdin*, ich übersetze „Mineralien" und nicht „Steine", da auch die Metalle darin behandelt werden) ist ein dem großen Philosophen untergeschobenes Werk, das im Mittelalter sehr verbreitet war und sowohl von den arabischen, wie den abendländischen Gelehrten viel benutzt und zitiert wird. Die lateinischen Übersetzungen desselben aus dem Arabischen hat V. Rose (Z. S. für deutsches Altertum, Bd. 18, S. 321, 1875) herausgegeben und durch zahlreiche Anmerkungen ergänzt, die die hebräischen Übersetzungen und andere benutzen. In der lateinischen Übersetzung wird in der Einleitung von vier Steinen gesprochen, aus denen die anderen entstehen; auch die vier Elemente werden erwähnt. Dagegen enthält das Lateinische nichts über die Metalle. Bei *Qazwînî* (Bd. 1, S. 20) heißt es aber: Es sagt Aristoteles: Das Zinn (*Raṣâṣ*) ist eine Art Silber, nur sind in seine Materie drei Schäden eingetreten: übler Geruch, Weichheit und Knirschen (*Ṣarîr*, nämlich beim Biegen). Beim Quecksilber (S. 243) heißt es: Es sagt Aristoteles: Das Quecksilber ist eine Art des Silbers, nur sind Schäden in den Gruben in dasselbe eingetreten (vgl. hierzu die Übersetzung von Ethés und Ruska, das Steinbuch des *Qazwînî*).

Die arabischen Anschauungen über diese Fragen sind z. B. in den Schriften der *Ichwân al Ṣafâ* niedergelegt (Dieterici, Die Naturanschauung und Naturphilosophie der Araber im X. Jahrhundert, S. 111 u. folgde. 1876), in etwas anderer Form bei *al Dimaschqî*, Kosmographie. Übersetzung von Mehren, S. 52 u. folgde., Kopenhagen 1874.

Die Literatur über dies Werk von Pseudoaristoteles gibt Steinschneider, Beiheft 11 zum Centralbl. für Bibliothekswesen, S. 84, 1893. Eine dem Aristoteles zugeschriebene alchemistische Schrift enthält Ms. Gotha 85; Pertsch, Bd. 1, S. 150. Ein arabisches Manuskript (Supplem. arab., Paris 876) gibt wohl das ganze Werk de lapidibus; es ist noch nicht publiziert. Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, daß das Werk Damigeron de lapidibus, behandelt von V. Rose (Hermes, Bd. 9, S. 471, 1875) nichts zu unserer Frage enthält. Über die griechischen Lapidarien, aber ganz überwiegend vom philologischen Standpunkt aus, haben F. de Mély und H. Courel geschrieben (Revue de Philologie, Bd. 17, S. 63 u. 120, 1893). Die Abhandlung enthält auch eine große Zahl von Steinnamen. Die arabischen Lapidarien, besonders nach der bibliographischen Seite, sind in gewohnter Gründlichkeit von M. Steinschneider besprochen; es werden eine große Zahl von Werken nach

ihrem Titel aufgeführt. (M. Steinschneider, Z. D. M. G. Bd. 49, S. 244, 1895). — Ein Steinbuch, in dem die 12 Steine am Brustschild des Hohenpriesters beschrieben sind, behandelt J. Strzygowski (Byzant. Archiv, Heft 2, S. 48, 1899). Vgl. auch E. Wiedemann, Beiträge VIII.

V. Über den Verlust der Kenntnis der Alchemie.

Darüber, wie die Kenntnis der Chemie verloren ging, erzählt *Ibn Faqîh* (S. 205) eine Anekdote, die sich auch nach ihm bei *Jâqût* (Bd. 4 S. 364—365) und in etwas anderer Form bei *Qazwînî* (Bd. 2 S. 164) findet. Er erzählt, daß ein persischer König einige Philosophen ergriff, in einen seiner Kerker einsperrte und befahl, daß ihnen nur Brot verabreicht werde. Er ließ ihnen die Wahl für die Zukost für die übrigen Tage Sie wählten die Cedratfrucht (*Utrujj* citrus medica). Der König wurde hiervon und von ihrer Wahl der Orangen in Kenntnis gesetzt [und erkundigte sich nach dem Grund]. Da sagten sie: Ihre äußere Schale ist gut, wir riechen an ihr und ihr Inneres kann man als Obst benützen und ihre Säure (*Chammâḍ*) ist brauchbarer als reiner Essig und ihr Kern ist als Öl zu verwenden. Als der König an ihnen seine Schlauheit erschöpft hatte, sagte er: Das sind weise Leute und er erließ einen Befehl, daß sie in dem Lande *Kermân* (eine östliche Provinz von Persien) angesiedelt werden sollten, in dem man Wasser nur aus einer Tiefe von 50 Ellen hervorholen konnte. Da konstruierten diese Weisen Bauten (*handas*), so daß sie das Wasser an die Erdoberfläche brachten und pflanzten auf ihr Bäume, bis daß ganz *Kermân* ein Baumdickicht wurde. Da lernte man von ihnen die Ingenieurkunst (*Handasa*).

[Als dies der König erfuhr] sagte er: Siedelt sie auf ihren Bergen an; da machten sie sprudelnde Quellen und ließen das Wasser auf den Bergeshöhen hervortreten und der König sagte: Sperrt sie in das Gefängnis; sie trieben aber *Alkîmijâ* und sagten: Wir wollen diese Wissenschaft zu keinem einzigen herauskommen lassen. Und sie machten so viel [Gold], als ihnen für ihr Leben genügte und verbrannten ihre Bücher und es war aus mit der Wissenschaft der *Alkîmijâ*.

Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel für organische Substanzen;

von

Eug. Grandmougin.

Vor Jahresfrist haben wir gezeigt, daß das Natriumhydrosulfit im organischen Laboratorium ein gut brauchbares Reduktionsmittel darstellt und einige Verwendungsarten desselben in kürzeren Mitteilungen[1]) erwähnt. Da wir seitdem durch die Mitwirkung verschiedener Mitarbeiter weitere Erfahrungen gesammelt haben und die Versuche zu einer gewissen Abrundung gelangt sind, möchten wir hier in Kürze über die erhaltenen Resultate eine zusammenhängende Darstellung geben.

Angeregt wurden die vorliegenden Arbeiten durch die ausgedehnte Verwendung, welche die Hydrosulfite in den letzten Jahren in der Textilindustrie gefunden haben.

Als Hydrosulfit wurde das feste entwässerte Natriumhydrosulfit conc. der B. A. S. F. verwandt, das ein ca. 80- bis 85 prozent. $Na_2S_2O_4$ darstellt und gut haltbar ist.

Zweckmäßig wird die Reduktion, wo angängig, in wäßriger Lösung vorgenommen, und zwar, wenn möglich, in neutraler oder schwach alkalischer Lösung. Das trifft z. B. bei der Reduktion der meisten technischen Azofarbstoffe zu, die als Natronsalze wasserlöslich sind. Es wird zur kochenden Auflösung des Farbstoffes entweder trockenes oder in wenig Wasser gelöstes Natriumhydrosulfit zugegeben, bis die gefärbte Lösung vollkommen entfärbt ist. Die Quantität Reduktionsmittel wird auf diese Weise empirisch bestimmt, ein kleiner Überschuß schadet nichts; allzu große überschüssige Mengen sind zu vermeiden, weil beim nachherigen Ansäuern durch Zersetzung der hydroschwefeligen Säure leicht ungewünschte Schwefelabscheidung bewirkt werden kann. Durch die Re-

[1]) Ber. 39, 2494, 3561, 3929 (1906).

duktion wird die Reaktion der ursprünglich alkalischen oder neutralen Lösung sauer infolge der Bildung von Natriumbisulfit; gebildete Amine scheiden sich als solche ab (Anilin, Phenetidin, Xylidin usf.), während Sulfonsäuren als Natronsalze gelöst bleiben und dann aus der Lösung in geeigneter Weise zur Abscheidung gebracht werden können.

Ist der zu reduzierende Körper oder Farbstoff in Wasser unlöslich, so arbeitet man zweckmäßiger Weise in alkoholischer Lösung.

Zur alkoholischen Lösung des Körpers gibt man eine wäßrige filtrierte Lösung von Natriumhydrosulfit und kocht auf dem Sandbade bis zur Entfärbung oder Reduktion.

Es ist hierbei zu beachten, daß eine genügende Wassermenge zur Lösung des Hydrosulfites gebraucht wird, denn in absolutem Alkohol ist das Natriumhydrosulfit unlöslich und fällt daher aus; es muß durch genügende Wasserzugabe zur Reduktionsflüssigkeit dafür gesorgt werden, daß es in Lösung sich befindet und wirksam bleibe.

Auch in Alkohol unlösliche Körper können reduziert werden, wenn sie sich in genügend feiner Verteilung befinden; so wird in einer alkoholischen Suspension das Anthrachinon glatt zu Oxanthranol, der Indigo glatt zu Indigweiß reduziert.

In saurer Lösung, z. B. in Essigsäure, konnten brauchbare Resultate nicht erhalten werden; die hydroschwefelige Säure zersetzt sich, bevor sie zur Wirkung gelangt.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen wollen wir nun zur Reduktion verschiedener Körperklassen übergehen.

Reduktion von Azoverbindungen.

Unter den verschiedenen Reduktionsmethoden der Azofarbstoffe hat sich besonders, ebensowohl zu Konstitutionsbestimmungen wie zur Herstellung der Spaltungsprodukte, die Zinnsalzreduktionsmethode eingeführt.[1]) Wir haben dieselbe ebenfalls sehr oft verwandt und auch zu präparativen Arbeiten verschiedenfach benutzt: Zur Herstellung der Amidonaphtole[2]), der Amidosalicylsäure[3]) usf.

[1]) O. N. Witt, Ber. 21, 3460 (1888).
[2]) Eug. Grandmougin u. O. Michel, Ber. 25, 972 (1892).
[3]) Schaar u. Rosenberg, Ber. 32, 81 (1899).

Trotz ihrer großen Bequemlichkeit und der Einfachheit der Ausführung hat sie den einen Übelstand, daß meistens nur die eine Komponente der Spaltung leicht zu isolieren ist; diejenige, die sich als salzsaures Salz oder als Zinndoppelsalz in überschüssiger Salzsäure schwer löslich abscheidet, oder aber auch als freie Sulfonsäure abgeschieden wird, während die zweite Komponente gelöst bleibt und meistens nur durch die umständliche und langwierige Operation des Entzinnens zu gewinnen ist.

In vielen Fällen ist daher die Hydrosulfitreduktionsmethode zweckmäßiger.

Ein besonders einfacher Fall ist der, wenn die eine Komponente ein flüchtiges Amin darstellt.

Ist der Azokörper in Wasser unlöslich, wie das Benzol-azo-β-Naphtol, so muß zweckmäßig die Reduktion in alkoholischer Lösung vorgenommen werden.

Man löst das Benzol-azo-β-Naphtol in siedendem Alkohol auf und gibt dann zur kochenden Flüssigkeit die nötige Menge wäßriger Hydrosulfitlösung hinzu, bis die Entfärbung eingetreten ist.

Nun wird durch Abblasen mit Wasserdampf der Alkohol mit dem gebildeten Anilin übergetrieben, während im Kolben das kristallinische Amido-β-Naphtol zurückbleibt und durch die bekannten Reaktionen (Oxydation zu β-Naphtochinon, Herstellung des Diacetylproduktes vom Schmelzpunkt 116°)[1]) identifiziert werden kann.

Bedeutend einfacher ist die Reduktion, wenn der Azokörper, was doch in vielen Fällen zutrifft, in Alkali löslich ist.

Oxyazobenzol (Schmelzpunkt 152°) wird in verdünnter, etwas überschüssiger Natronlauge gelöst und zur siedenden Lösung Natriumhydrosulfit bis zur Entfärbung zugegeben. Man bläst das gebildete Anilin ab, filtriert den Kolbenrückstand von geringen Verunreinigungen ab und erhält aus dem Filtrat beim Abkühlen das p-Amidophenol in prachtvollen weißen Blättchen vom Schmelzp. 194°.

---

[1]) Eug. Grandmougin, Ber. 39, 2495 (1906).

Dasselbe Verfahren benutzen wir jetzt zur Herstellung der p-Amidosalicylsäure.

Man löst z. B. 26 g Benzolazosalicylsäure in 250 g Wasser und der nötigen Alkalimenge auf und versetzt die siedende Lösung allmählich mit 30 g trockenem Hydrosulfit, bis Entfärbung erzielt ist. Hierauf bläst man das gebildete Anilin mit Wasserdampf ab, wobei Sorge zu tragen ist, daß eine weitere Verdünnung der Flüssigkeit nicht stattfindet, filtriert von etwaigen Verunreinigungen ab und läßt kristallisieren.

Nach einiger Zeit scheidet sich die p-Amidosalicylsäure in Kristallen ab. Diese Spaltungsmethode liefert ebenso gute Resultate wie die Zinnsalzmethode.[1]) Man erhält hierbei selbstverständlich die freie Amidosalicylsäure, während die Spaltung mit Zinnsalz und Säure das salzsaure Salz der Amidosalicylsäure liefert.

Jedoch können beide Komponenten auch isoliert werden, wenn sich dieselben durch verschiedene Löslichkeit oder verschiedenen chemischen Charakter unterscheiden.

Ganz typisch ist z. B. die Spaltung des Orange II, eines Azofarbstoffes aus diazotierter Sulfanilsäure und β-Naphtol.

Zur siedenden Auflösung von 100 g Orange II in ca. $^3/_4$ l Wasser gibt man unter gutem Umrühren und portionenweise ca. 100 g trockenes Natriumhydrosulfit hinzu und kocht so lange, bis eine Probe, auf Filtrierpapier gebracht, einen farblosen Ring um das schwach gefärbte kristallinische Amidonaphtol ergibt. Sollte auch bei längerem Kochen ein gelber Hof entstehen, so gibt man noch etwas Hydrosulfit hinzu. Man kühlt nun ab, wobei das Amidonaphtol, das eventuell noch gelöst sein könnte, sich abscheidet, nutscht ab, wäscht mit etwas kaltem Wasser nach und fällt aus dem Filtrat die Sulfanilsäure durch Zusatz von Salzsäure aus, wobei Ströme von schwefeliger Säure entweichen.

Auch hier erhält man das freie Amidonaphtol, während bei der früher von uns ausgearbeiteten Zinnsalzmethode[2]) das salzsaure Amidonaphtol erhalten wurde.

Zur Überführung in β-Naphtochinon durch Oxydation mit

---

[1]) Schaar u. Rosenberg, Ber. 32, 81 (1899).
[2]) E. Grandmougin u. O. Michel, Ber. 25, 981 (1892).

Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung sind beide Produkte (das freie Amidonaphtol und das salzsaure Salz) in gleicher Weise geeignet, doch scheint uns die neuere Vorschrift mit Hydrosulfit rascher in der Ausführung zu sein.

Wir haben weiter die neue Reduktionsmethode auf eine Reihe technisch erzeugter Azofarbstoffe verwandt und hier ebenfalls glatte Spaltung erzielt.

Reduktion von Ponceau 2 R

(Xylidin-azo-β-Naphtoldisulfonsäure R).

Man löst 10 g Ponceau 2 R in 100 ccm kochendem Wasser und reduziert bei Siedehitze mit 8 g Hydrosulfit. Die gelbliche Lösung wird mit Wasserdampf destilliert, wobei die flüchtigen Basen übergehen und in der Vorlage sich kondensieren. Die mit Äther extrahierten Basen werden mit KOH getrocknet und der Siedepunkt zu 210°—215° bestimmt, was auf Xylidin hinweist, doch war offenbar ein Gemisch solcher vorhanden und eine weitere Charakterisierung unterblieb.

Die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit, die sich rasch dunkel färbt, wurde filtriert und mit HCl versetzt, bis die Farbe nach Gelb umschlägt, dann der Kristallisation überlassen.

Nach einiger Zeit scheidet sich das saure Natronsalz der 1-Amido-2-Naphtol-3,6-disulfonsäure in ganz weißen Kristallen aus.

Da wenig charakteristische Reaktionen dieses Produktes vorliegen, wurde es analysiert und hierzu aus wenig kochendem Wasser umkristallisiert. Die große Zersetzlichkeit, die O. N. Witt an seinem, mit $SnCl_2$ hergestellten Produkte fand[1]), konnten wir nicht beobachten; es empfiehlt sich allerdings, nicht zu lange zu kochen und die Lösungen nicht zu lange stehen zu lassen, da das ursprünglich umkristallisierte Produkt unter Mißfärbung wieder in Lösung geht.

Zur Analyse wurde das aus Wasser umkristallisierte Produkt mit Alkohol und Äther gewaschen und dann bei 100° bis 110° getrocknet.

---

[1]) Ber. 21, 3480 (1888).

0,4466 g Substanz ergaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0,0900 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{10}H_8NS_2O_7Na$:	Gefunden:
Na	6,74	6,52 %.

Außerdem wurde zum Vergleich derselbe Farbstoff mit $SnCl_2$ reduziert und die beiden Amidonaphtoldisulfonsäuren einem direkten Vergleich unterworfen.

Es wurden folgende Eigenschaften der betreffenden Amidonaphtoldisulfonsäure beobachtet:

Das saure Na-Salz der 1-Amido-2-naphtol-3,6-disulfonsäure ist in kochendem Wasser außerordentlich leicht löslich Beim Abkühlen erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei charakteristischer Kristalle, die unter dem Mikroskop aus einer Reihe verfilzter länglicher Nadeln bestehen, welche bei längerem Stehen in der Kälte wieder in Lösung gehen, und zwar entsteht eine tiefbraune Lösung. Die verdünnte alkoholische Lösung fluoresziert schwach blau. Schlemmt man das Salz mit wenig kaltem Wasser auf und gibt etwas Soda hinzu, so geht das Mononatriumsalz mit gelber Farbe in Lösung.

Das mit $SnCl_2$ hergestellte Produkt reduziert sofort $AgNO_3$-Lösung unter Ausscheidung von schwarzem Silber, das mit Hydrosulfit erhaltene Produkt reduziert viel weniger; die Ursache dieses Unterschiedes konnte nicht ermittelt werden.

In genau derselben Weise wurde die Spaltung von:

Ponceau 2 G

(Anilin-azo-β-Naphtoldisulfonsäure R)

durchgeführt.

Als Spaltungsprodukte ergaben sich Anilin und 1-Amido-2-naphtol-3,6-sulfonsäure, die sich wie die aus Ponceau 2 R erhaltene verhielt. Weiter unterwarfen wir der Spaltung:

Orange G (Anilin-azo-β-naphtoldisulfonsäure G).

Es empfiehlt sich in diesem Falle, in möglichst konzentrierter Lösung zu arbeiten, da das erhaltene saure Salz der 1-Amido-2-naphtol-6,8-disulfonsäure sehr leicht löslich ist und sich nur aus konzentrierten Lösungen ausscheidet.

Dasselbe Spaltungsprodukt erhielten wir durch Reduktion von:

Kristallponceau
(α-Naphtylamin-azo-β-Naphtoldisulfonsäure G).

Dieser Versuch wurde ebenfalls in möglichst konzentrierter Lösung durchgeführt. Nach der Reduktion wurde mit Wasserdampf abgeblasen, das α-Naphtylamin aus dem Destillat ausgeäthert, durch Verdampfen des Lösungsmittels in wohl ausgebildeten Kristallen vom richtigen Schmelzpunkt erhalten und außerdem durch Acetylieren nach Joh. Pinnow[1]) in das scharf bei 159° schmelzende Monacetylnaphtalid übergeführt.

Der Kolbenrückstand wurde angesäuert, nach längerem Stehen schied sich die 1-Amido-2-naphtol-6,8-disulfonsäure als saures Na-Salz in charakteristischen Kristallen aus. Zum Umkristallisieren derselben empfiehlt es sich, in möglichst konzentrierter Lösung zu arbeiten, da es sehr leicht löslich ist. Auch hier erhält man beim Abkühlen ein Kristallagglomerat, das unter dem Mikroskop charakteristische Formen zeigt.

Bordeaux S
(Naphtionsäure-azo-β-Naphtoldisulfonsäure R).

Man löst 5 g Bordeaux S in 50 g Wasser und reduziert kochend mit 3 g Hydrosulfit, filtriert die nahezu farblose Lösung und versetzt noch warm mit Salzsäure. Es scheidet sich zunächst die wenig lösliche Naphthionsäure aus, von der abfiltriert wird, und aus der Mutterlauge erhält man nach einigem Stehen das saure Na-Salz der 1-Amido-2-naphtol-3,6-disulfonsäure, die wie oben charakterisiert wurde.

In diesem Falle lassen sich die beiden, durch Reduktion gebildeten Säuren infolge ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit gut trennen, während im anderen Falle die Trennung viel schwieriger ist. So wird z. B. das

Azorubin
(Naphtionsäure-azo-α-Naphtol-α-sulfonsäure),

sehr glatt reduziert; beim Ansäuern der entfärbten Lösung erhält man aber einen kristallinischen Niederschlag, der aus dem Gemisch der Naphthionsäure und der 1-Naphtol-

[1]) Ber. 33, 418 (1900).

2-Amido-4-sulfonsäure besteht, deren Trennung nicht ganz leicht ist.

Die 1-Naphtol-2-Amido-4-sulfonsäure erhält man dagegen leicht rein durch Reduktion der

Anilin-azo-α-Naphtol-α-sulfonsäure.

Nach Abblasen des Anilins wurde die filtrierte Lösung mit HCl angesäuert und der Kristallisation überlassen, wobei die zwar schwer lösliche 1-Naphtol-2-amido-4-sulfonsäure sich allerdings erst nach einiger Zeit in derben Kristallen abschied.

Diese Säure ist im Gegensatze zu den Amidoderivaten der R- und G-Säure leicht zu charakterisieren.

Mit HNO_3 läßt sie sich in die leicht zu erkennende β-Naphtochinonsulfonsäure überführen[1]), aus der außerdem durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin nach Böniger[2]) das wohl charakterisierte Anilidonaphtochinonanil vom Schmelzp. 180° erhalten wurde.

Die wäßrige Lösung der Säure färbt sich besonders auf den Filterrändern violett, die ammoniakalische Lösung wird dunkelgrün beim Schütteln mit Luft; auf Papier gegossen, erhält man ebenfalls nach Verdampfen des Ammoniaks eine violette Färbung. Diese Farbenerscheinungen, die schon früher von Reverdin und Delaharpe[3]) untersucht wurden, dürften unserer Ansicht nach auf die Bildung von Dinaphtoxazinen zurückzuführen sein, zu der das 2-Amido-1-naphtol leicht hinzuneigen scheint. Auch das von Liebermann beschriebene, durch Oxydation von 2-Amido-1-naphtol erhaltene Imidoxynaphtalin[4]) dürfte vielleicht ein Dinaphtoxazinderivat sein.

Auf weitere Spaltungen sei nur hingewiesen.

So erhielten wir[5]) durch Reduktion der Benzol-azo-α-oxynaphtoësäure die bereits von R. Nietzki und Guitermann[6]) beschriebene 4-Amido-1-oxynaphtoësäure; dann

[1]) Witt u. Kaufmann, Ber. 24, 3162 (1891).

[2]) Ber. 27, 29 (1894).

[3]) Bull. Soc. chim. 7, 291 (1892); Ber. 25, 1400 (1892); D. R. P. 64043.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 211, 55.

[5]) Ber. 39, 3610 (1906).

[6]) Ber. 20, 1275 (1887).

durch Reduktion des Benzolazo-α-naphtylamins das 1,4-Naphtylendiamin[1]) vom Schmelzp. 120°, eine Base, die sich bei der Oxydation wie p-Phenylendiamin verhält und wie dieses auf der Faser zur Erzeugung dunkelbrauner Töne durch Oxydation Verwendung finden könnte.

Auch das Benzol-azo-β-naphtylamin läßt sich in alkoholischer Lösung zu Anilin und 1,2-Naphtylendiamin spalten, das nach dieser Methode ebenso zweckmäßig, wie nach derjenigen von Bamberger und Schieffelin[2]) mit Essigsäure und Zinkstaub darstellbar ist.

Bei der Reduktion von acetylierten Azoverbindungen kann Verseifung eintreten und daher nicht das erwartete Produkt entstehen.

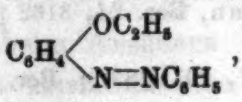
So wurde z. B. bei der Reduktion des Acetyl-1,2-benzol-azo-α-naphtol nicht das bis jetzt unbekannte, in der OH-Gruppe acetylierte 1,2-Amidonaphtol erhalten, sondern das 2-Amido-1-naphtol, dessen Diacetylprodukt bei 116° schmilzt.[3])

Auch das acetylierte Benzolazo-β-naphtol wird bei der Reduktion in alkoholischer Lösung verseift und liefert, wie das nicht acetylierte Benzolazo-β-naphtol: Anilin und Amido-β-naphtol.

Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß auch mit der Hydrosulfitmethode nicht immer die erwarteten Spaltungsprodukte erhalten werden, sondern daß mitunter nur teilweise Reduktion zur Hydrazoverbindung stattfindet, oder wie im Falle der o-Nitroazoverbindungen sich Azimidoxyde bezw. Azimide bilden.

Azobenzol z. B. wird in alkoholischer Lösung vollkommen glatt und nahezu quantitativ zu Hydrazobenzol reduziert.

Auch der Äther des p-Oxyazobenzols:



---

[1]) Ber. 39, 3562 (1906).
[2]) Ber. 22, 1376 (1889).
[3]) Ber. 39, 2496 (1906).

der nach der Methode von P. Jacobson und W. Fischer[1]) leicht erhältlich ist, wurde in alkoholischer Lösung teilweise zur entsprechenden Hydrazoverbindung, die bereits von R. Bohn[2]) beschrieben wurde, reduziert; während ein anderer Teil gespalten wurde, und in dem Destillat, das durch Abblasen mit Wasserdampf erhalten wurde, sich Anilin und p-Phenetidin nachweisen ließen.

Bekanntlich findet bei der Zinnsalzreduktion[3]) ebenfalls nur teilweise Spaltung statt, indem der größere Teil durch die Semidinumlagerung in ein Amidoäthoxydiphenylamin umgelagert wird.

Immerhin erhellt aus dieser teilweisen Spaltung, daß die Äther der Oxyazoverbindungen am Sauerstoff esterifiziert sind, was wir übrigens schon früher an den Äthern des β-Naphtochinonhydrazons nachgewiesen hatten.[4])

Weitere Äther von Azoverbindungen wurden bis jetzt in den Bereich unserer Untersuchungen nicht herbeigezogen, doch gedenken wir gelegentlich auch diese Frage noch eingehender zu bearbeiten. Dagegen zeigten sich wieder anormale Erscheinungen bei der Reduktion orthonitrierter Azoverbindungen.

Während Paranitrobenzolazosalicylsäure (Alizaringelb R) in normaler Weise, wie die Benzolazosalicylsäure, glatt zu Amidosalicylsäure und p-Phenylendiamin gespalten wird[5]) und auch die Metanitroverbindung (Alizaringelb G G) die normale Spaltung erleidet, wird die orthonitrierte Benzolazosalicylsäure, wie aus Versuchen mit F. Guisan hervorgeht, zur bereits von Elbs und Keiper[6]) beschriebenen Oxyphenylphentriazolcarbonsäure vom Schmelzp. 297° reduziert.

---

[1]) Ber. 25, 994 (1892).

[2]) R. Bohn, Ing. Dissert., Zürich 1883.

[3]) Jacobson u. Fischer a. a. O.

[4]) E. Nölting u. E. Grandmougin, Ber. 24, 1593 (1891); Bull. Soc. Ind. Mulh. 1892, S. 127.

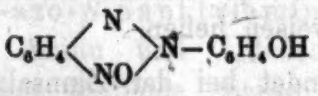
[5]) Grandmougin, Ber. 39, 3930 (1906).

[6]) Dies. Journ. [2] 67, 583 (1903).

In anderen Fällen läßt sich das zuerst offenbar gebildete Azimidoxyd fassen.

So erhielten wir[1]) bei Reduktion des o-Nitrobenzolazophenols in alkoholischer Lösung glatt das entsprechende

p-Oxyphenylazimidobenzoloxyd:



in prachtvollen weißen Nadeln vom Schmelzp. 232°—233°, das bei weiterer Reduktion mit $SnCl_2$ in das bereits von Elbs und Keiper[2]) dargestellte p-Oxyphenylphentriazol übergeführt wurde.

Bei der Reduktion des

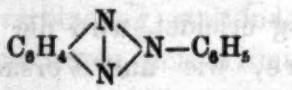
o-Nitroazobenzols, $NO_2C_6H_4N{=}N{-}C_6H_5$,

das nach der Vorschrift von E. Bamberger und R. Hübner[3]) dargestellt wurde, erhielten wir mindestens 4 Körper: Anilin, Orthophenylendiamin, Phenylazimidobenzol und Phenylazimidobenzoloxyd.

Die Reduktion wurde in alkoholischer Lösung vorgenommen und auf 1 Teil Nitroazokörper ca. 7 Teile Hydrosulfit verwandt, dann die noch gelblich gefärbte Lösung zur Kristallisation hingestellt. Nach einiger Zeit schieden sich unreine Kristalle ab, die der Wasserdampfdestillation unterworfen wurden.

Das

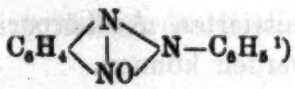
Phenylazimidobenzol,



geht mit den Wasserdämpfen über und scheidet sich in der Vorlage in farblosen Kristallen ab, die vollkommen mit den Literaturangaben übereinstimmen,[4]) während im Kolben eine klare Lösung zurückbleibt, aus der nach einigem Stehen lange weiße Nadeln des zuerst von E. Bamberger und R. Hübner dargestellten Phenylazimidobenzoloxyds:

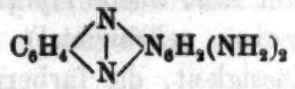
---

[1]) Ber. 39, 3431 (1906).
[2]) Dies. Journ. [2] 67, 581 (1903).
[3]) Ber. 36, 3818 (1903).
[4]) Gattermann u. Wichmann, Ber. 21, 1633 (1888).



ausfallen. Zur Reinigung löst man sie in rauchender HCl auf und versetzt vorsichtig mit Wasser, wobei sie sich in prachtvoll kristallisiertem Zustande wieder abscheiden. In der Mutterlauge der ursprünglichen Kristallisation sind endlich Anilin und o-Phenylendiamin in bekannter Weise nachzuweisen.

Man destilliert mit Wasserdampf; das Anilin geht über und wird als Tribromanilin nachgewiesen, während aus dem Rückstand das o-Phenylendiamin durch Ausäthern gewonnen wird, dann in salzsaures Salz übergeführt und mit Eisenchlorid zu dem charakteristischen Diamidophenazin:



oxydiert wird, das sich bekanntlich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst. Die grüne Farbe schlägt durch Wasserzusatz nach Orange um.

Reduktion von Nitroverbindungen.

Auch die Nitrogruppe wird von Hydrosulfit zur Amidogruppe reduziert, was allerdings bereits von anderer Seite beobachtet worden ist.[2])

Die Reduktion des Nitrobenzols erfolgte nur schwierig zu Anilin, und es mußte in alkoholischer Lösung gearbeitet werden, dagegen reduziert sich das ortho-Nitrophenol glatt in alkalischer Lösung zu o-Amidophenol.

In derselben Weise läßt sich p-Nitrophenol in alkalischer Lösung mit Hydrosulfit glatt zu p-Amidophenol reduzieren, das sich aus der entfärbten Flüssigkeit beim Abkühlen in blendend weißen Kristallen abscheidet.

Auch bei nitrierten Azokörpern wird, wie wir bereits oben sahen, die Nitrogruppe zur Amidogruppe reduziert, wobei

---

[1]) Ber 36, 3824 (1903).

[2]) P. Goldberger, Öster. Ch. Ztg. 3, 470; Chem. Centralbl. 1900, I, 1014; P. Aloy, A. Frébaut u. A. Rabaut, Chem. Centralbl. 1905, I, 1602 u. II, 229; F. Gaess, Ber. 32, 232 (1899).

allerdings bei orthonitrierten Azokörpern Azimide oder Azimidoxyde gebildet werden können.

Ohne Zweifel läßt sich auch die Hydrosulfitreduktionsmethode bei Nitrokörpern hin und wieder anwenden, doch dürfte in den meisten Fällen schon infolge der ziemlich bedeutenden Mengen Reduktionsmittel, die man gebrauchen muß, dessen Verwendung unökonomisch sein.

Dagegen wird sie dann in Betracht kommen, wenn es sich darum handelt, rasch kleinere Mengen der Reduktionsprodukte herzustellen.

Reduktion der Nitrosogruppe.

Schon vor längerer Zeit wurde Hydrosulfit zur Reduktion des Dinitrosoresorcins gebraucht.[1]) Es entsteht hierbei eine dunkelbraune Flüssigkeit, die färberischen Charakter besitzt und als Essaïn versuchsweise in der Färberei Verwendung fand, doch sich nicht dauernd eingeführt hat. Die Umwandlung, welche hierbei das Dinitrosoresorcin erleidet, ist anscheinend nicht aufgeklärt worden und sind darüber nur Vermutungen möglich.[2])

Bei der Reduktion des Nitroso-β-Naphtols in alkalischer Lösung konnte dagegen das Reaktionsprodukt gefaßt werden nach Ansäuern mit Essigsäure, und erwies sich identisch mit der seinerzeit von Böniger[3]) ebenfalls aus Nitroso-β-Naphtol durch Reduktion mit Natriumbisulfit erhaltenen 1-Amido-2-Naphtol-4-sulfonsäure.

Man löst z. B. 3,4 g Nitroso-β-naphtol in 30 ccm Wasser und 1,2 g KOH und gibt zu der siedenden Flüssigkeit Hydrosulfit, bis die Farbe hellgelb wird. Nach dem Filtrieren und Ansäuern mit Essigsäure fällt die 1-Amido-2-naphtol-4-sulfonsäure in guter Ausbeute aus. Die Charakterisierung erfolgte wie oben bei der 1-Naphtol-2-Amido-4-sulfonsäure durch Oxydation zur β-Naphtochinonsulfonsäure, und Reaktionen dieser

---

[1]) H. D. Kendall, D. R. P. 54615; Bull. Soc. Ind. Mulh. 1891, S. 275.

[2]) Eug. Grandmougin, R. G. M. C. 1907, S. 190.

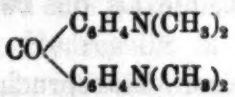
[3]) Ber. 27, 23 (1894).

Säure, die bekanntlich außerordentliche Reaktionsempfindlichkeit besitzt.[1])

Reduktion der CO-Gruppe.

Das Benzil, $C_6H_5COCOC_6H_5$, wird in alkoholischer Lösung durch Hydrosulfit vollkommen glatt zu Benzoin reduziert.

Auffallenderweise konnte aber, trotz zahlreicher Versuche, die Reduktion des Michlerschen Ketons



zum zugehörigen Hydrol, was vor der im Laboratorium üblichen Natriumamalgamreduktionsmethode sicher vorteilhaft gewesen wäre, nicht durchgeführt werden.

Reduktion von Chinonen.

Chinone werden, wie allerdings leicht vorauszusehen war, glatt zu den entsprechenden Hydrochinonen reduziert.

So liefert das Benzochinon glatt Hydrochinon (Schmelzp. 169°) und gebrauchen wir diese Reduktionswirkung des Natriumhydrosulfits bei der präparativen Darstellung von Hydrochinon aus Anilin nach der Methode von Nietzki.[2])

Statt das durch Oxydation von Anilin erhaltene Chinon durch Einleiten von gasförmiger SO_2 zu reduzieren, was eine gewisse Apparatur verlangt, ziehen wir vor, was zwar kostspieliger, aber einfacher ist, die chinonhaltige Flüssigkeit durch Eintragen von festem Natriumhydrosulfit zu reduzieren, bis bleibender Geruch nach schwefeliger Säure auftritt. Die Flüssigkeit wird dann in bekannter Weise, nach Abfiltrieren des Anilinschwarzniederschlages, ausgeäthert. Die Ausbeute bleibt natürlich dieselbe, wie nach dem alten Verfahren. Auch beim Umkristallisieren des gefärbten Hydrochinons leistet das Natriumhydrosulfit gute Dienste und entfärbt ganz wesentlich die braune Lösung.

---

[1]) Siehe z. B. F. Sachs, E. Berthold u. Bruno Zaar, Ztschr. f. Farben-Ind. 1907, 62 u. a. m.

[2]) Ber. 19, 1467 (1888); K. Schniter, Ber. 20, 2283 (1889).

Ebenso erhielten wir aus β-Naphtochinon das zugehörige β-Hydronaphtochinon (Schmelzp. 58°—60°), das sich in Alkalien mit gelber Farbe löst. Die Lösung wird beim Schütteln mit Luft grün.

Mit sehr guter Ausbeute wurde das Phenanthrenchinon zu dem entsprechenden Phenanthrenhydrochinon (Schmelzp. 145°) reduziert, das allerdings wenig beständig ist und sich leicht wieder oxydiert.

Die Reduktionsmethode ist an Einfachheit entschieden der H_2S-Reduktionsmethode, die als die zweckmäßigste gilt[1]), vorzuziehen.

Besonderes Interesse beansprucht die Reduktion des Anthrachinons und seiner Derivate.

Reduktion von Anthrachinonderivaten.

Das Anthrachinon selbst wird in überaus glatter Weise zum Oxanthranol reduziert. Auch diese Reduktionsmethode ist der alten mit Zinkstaub und Alkali[2]) entschieden vorzuziehen.

Zur Ausführung der Reduktion wird das fein verteilte Anthrachinon in dem 10fachen Gewicht Alkohol suspendiert und mit überschüssiger wäßriger Natriumhydrosulfitlösung gekocht. Die gelbe Farbe des Anthrachinons schlägt rasch in die gelbgrüne des Oxanthranols um, man filtriert und wäscht aus.

Das erhaltene Produkt zeigt die bekannten Reaktionen des Oxanthranols, es löst sich vollkommen in Alkalien mit roter Farbe auf; die Lösung entfärbt sich beim Schütteln an der Luft unter Rückbildung von Anthrachinon.

Interessant ist auch die Tatsache, daß sich Oxanthranol als Zwischenprodukt bildet, wenn zu einer Hydrosulfitätze auf Naphtylaminbordeaux Anthrachinon als katalytisch wirkende Substanz zur Einleitung des Reduktionsprozesses zugegeben wird.[3])

---

[1]) Jul. Schmidt u. Ad. Kämpf, Ber. 35, 3125 (1902).

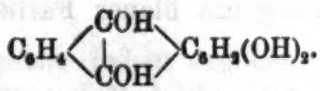
[2]) Graebe u. Liebermann, Ann. Chem. 160, 126.

[3]) N. Planosky, Zeitschr. f. Farben-Ind. 1907, S. 110; Sunder, R. G. M. C. 1906, S. 364.

Wie das Anthrachinon selbst verhalten sich seine Hydroxylderivate. Wir haben vor allem das technisch wichtige Reduktionsprodukt des Chinizarins studiert. Auch hier ist es nötig, das Chinizarin in möglichst feiner Verteilung zu verwenden. Man löst es daher zweckmäßig in dem 10—15 fachen Gewicht konzentrierter H_2SO_4 lauwarm auf, gießt dann die schwefelsaure Lösung auf Eis, filtriert den abgeschiedenen Niederschlag und wäscht bis zur neutralen Reaktion.

10 g (Trockensubstanz) des so erhaltenen fein verteilten Chinizarins wurden in 200 ccm Alkohol aufgeschlämmt und in der Siedehitze mit 30 g Hydrosulfit in 150 g Wasser gelöst, reduziert. Zunächst wird das Chinizarin gelbbraun (das erzeugte Produkt löst sich in Alkalien mit brauner Farbe); nachdem einige Zeit erwärmt wurde, erhält man ein gelbes Produkt, das sich in Alkalien mit gelber Farbe löst (bei längerem Stehen der alkalischen Lösung an der Luft, rascher auf Zusatz von H_2O_2, findet Oxydation zu Chinizarin statt, das sich in violetten Flocken als Natriumsalz abscheidet). Man filtriert nun ab, wäscht aus und trocknet. Zweckmäßig kristallisiert man aus Alkohol um, und erhält es, je nach Umständen, in gelben bis orangen Nadeln, die scharf bei 153°—154° schmelzen und mit dem Chinizarinhydrür bezw. Leukochinizarin II[1]) identisch sind.

Das Chinizarinhydrür ist demnach wahrscheinlich ein 1,4-Dioxyoxanthranol:



Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, auf Zusatz von wasserfreier Borsäure findet Aufhellung statt und die Lösung wird fluoreszierend. Nach einigem Stehen erhält man die gelbrote fluoreszierende Lösung des Chinizarins.

In einfacherer Weise kann die Reduktion in alkalischer Lösung vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke löst man 6 g Chinizarin in 10 ccm NaOH (23 prozent.) und 1 l Wasser

[1]) Liebermann, Ann. Chem. 212, 14; D. R. P. 89027 (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. und R. E. Schmidt).

kochend auf und reduziert in der Kochhitze durch Zugabe von 10 g Hydrosulfit. Die violette Lösung entfärbt sich und es fällt das Chinizarinhydrür quantitativ als gelber Niederschlag, der abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird. Man kristallisiert wie oben aus Alkohol. Schmelzp. 153°—154°.

Wir haben interesseshalber die beiden Anilide des Chinizarins aus dem Hydrür dargestellt.[1])

Das Chinizarinmonanilid wurde erhalten durch einstündiges Erhitzen von 17 T. Chinizarinhydrür, wie oben dargestellt, 17 g Eisessig und 17 g Anilin auf 120°—125°.

Die erhaltene grünlich-braune Schmelze wurde in verdünnte Salzsäure gegossen und diese erneuert, bis das ursprünglich dickflüssige Produkt erstarrt war. Zur Reinigung wurde aus Methylalkohol umkristallisiert, und so dunkelviolette, metallisch glänzende Nadeln erhalten, die bei 153° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

0,2802 g Substanz gaben 10,4 ccm N bei 17° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{13}NO_3$:	Gefunden:
N	4,44	4,04 %.

Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Borsäure blau wird. Beim Verdünnen der Lösung fällt der Farbstoff als kupferglänzender Niederschlag aus. In heißem Alkali ist er spurenweise löslich mit violetter Farbe. Schwer löslich in Alkohol mit violetter Farbe, leichter in Chloroform mit blauvioletter und in Eisessig mit blauer Farbe.

Das

Chinizarindianilid[2])

wurde wie folgt dargestellt:

15 T. Chinizarinhydrür, 15 T. Eisessig, 1 T. gepulverte wasserfreie Borsäure und 15 T. Anilin wurden 3 Stunden lang auf 120°—125° erwärmt. Beim Abkühlen der Schmelze kristallisiert das Dianilid aus. Es wird abgenutscht und mit

---

[1]) D. R. P. 93223. (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., R. E. Schmidt).

[2]) D. R. P. 86150. (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., R. E. Schmidt). Siehe auch P. Friedländer u. G. Schick, Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Chemie 1903, 429; 1904, 219.

Alkohol gewaschen. Die Mutterlaugen werden mit verdünnter HCl behandelt und ergeben noch geringe Mengen Dianilid.

Zur Analyse wurde aus Eisessig umkristallisiert und aus der blaugrünen Lösung dunkle kupferglänzende Kristalle erhalten, die bei 218° schmelzen und die erforderliche Zusammensetzung besitzen.

0,1972 g Substanz gaben 13,2 ccm N bei 19° und 712 mm Druck.

	Berechnet für $C_{26}H_{18}N_2O_2$:	Gefunden:
N	7,18	7,14 %.

Das Dianilid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe und rotem Dichroismus. Beim Verdünnen scheidet sich der Farbstoff in Flocken aus.

In Alkalien unlöslich; sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Eisessig mit rein blauer Farbe.

Durch Sulfieren lassen sich beide Anilide in Farbstoffe überführen.[1]) Man erwärmt mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100°, bis eine Probe sich in Ammoniak glatt auflöst.

Die Sulfonsäure des Monanilides färbt auf Wolle in saurem Bade ein sattes Blauviolett, die Sulfonsäure des Dianilides ein Blaugrün. Durch Nachchromieren mit Fluorchrom werden die Töne wenig verändert, aber echter.

Bekanntlich sind die p-Toluidinderivate technisch wichtige Farbstoffe:[2])

Das Alizarinirisol (die Sulfonsäure des Monotoluidids) und das Alizarin-Cyaningrün (die Sulfonsäure des Ditoluidids).

Einige Vorversuche haben ergeben, daß auch Alizarin sich mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung reduzieren läßt; das erhaltene, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche gut kristallisierte Produkt ist von dem Desoxyalizarin von Römer[3]), das wir zum Vergleich hergestellt haben, verschieden, wurde aber bis jetzt noch nicht eingehender untersucht.

Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier das 1,2-Dioxyoxanthranol vor.

---

[1]) D. R. P. 84509. Farbenfabriken vorm. Fr. Baeyer & Comp. (R. E. Schmidt).

[2]) P. Friedländer u. G. Schick, Zeitschr. f. Farben u. Textil-Chemie 1903, 429; 1904, 219.

[3]) Ber. 14, 1259 (1881).

Reduktion von Indigo.

Fein verteilter Indigo wird in sehr glatter Weise zu kristallisiertem Indigweiß reduziert.

Man schlämmt den Indigo in Alkohol auf, erhitzt zum Sieden und gibt eine Lösung von Natriumhydrosulfit hinzu. Der Indigo entfärbt sich rasch und wird farblos. Man filtriert bei Luftabschluß ab, wäscht aus und erhält kristallinisches Indigweiß, das sich durch seine glatte Löslichkeit in Alkalien unter Küpenbildung als solches charakterisieren läßt.

Die Reduktion ist auch auf homologe Indigo anwendbar und dürfte auch in vielen Fällen die einfachste Darstellungsweise dieser Körperklasse sein.

Hiermit sind die Verwendungsarten des Natriumhydrosulfits zur Reduktion organischer Substanzen selbstverständlich nicht erschöpft; es ist ganz sicher, daß sich dasselbe noch in vielen anderen Fällen als Reduktionsmittel bewähren wird.

Wir wollten bloß in Vorstehendem auf seine Bedeutung und Verwendung im organischen Laboratorium hinweisen und zu weiteren Versuchen in dieser Richtung anregen.

Bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchungen hatte ich mich der Beihilfe einer Reihe von Mitarbeitern zu erfreuen. Besonders den Herren H. Leemann, E. Bodmer und H. Freimann möchte ich für Ihre Mitwirkung bestens danken.

Zürich, Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

Zur Kenntnis der Verbindungsformen dreiwertiger Basen mit zweiwertigen Säuren im Allgemeinen, einiger Tonerdesilicate im Besonderen;

von

F. Ulffers.

Im Oktoberheft Nr. 41, S. 1697 (1906) der Zeitschrift für angewandte Chemie veröffentlicht E. Jordis interessante Beobachtungen über Silicatbildungen in wässriger Lösung, die er teilweise als „ganz überraschende", „außerhalb der gewöhnlichen Erfahrungen liegende" Erscheinungen anspricht, „deren Ursachen vorerst verborgen bleiben, und in mühsamer, zeitraubender Arbeit geklärt werden müssen." Er vermutet in ihnen „Eigenschaften" des Siliciums von so besonderer Art, daß für deren Klarlegung die bisherigen Untersuchungsmethoden versagen. Man müsse sich erst von den landläufigen Anschauungen, die nie zum Ziele führen können, frei machen und ganz neue Gesichtspunkte gewinnen, wenn man auf diesem Gebiete weiter kommen wolle. „Besonders guten Einblick" in die fraglichen Verhältnisse verspricht sich Jordis von der Klärung der Umsetzung zwischen wäßrigen Lösungen von Eisenchlorid und neutralem Natronsilicat im Äquivalentverhältnis von Chlor zu Natron. Er erwartet glatte Bildung der Verbindung $Fe_2(SiO_3)_3$, findet aber ganz anderen Reaktionsverlauf. Sein Erstaunen erregen besonders folgende Beobachtungen:

Die Mischung der beiden Salzlösungen reagiert nicht neutral, sondern erheblich sauer, worin er den Beweis erblickt, „daß es sich hier um einen Alkaliverbrauch durch Kolloide handelt, sei es nun durch Eisenhydroxyd oder Kieselsäure oder ein Silicat". Die entstehende Fällung enthält nur etwa zwei Drittel der Komponenten, woraus er unvollständige Umsetzung folgert. Im Niederschlage wird mehr Eisen gefunden, als der Formel $Fe_2(SiO_3)_3$ entspricht. Das saure Filtrat ändert durch Erhitzen dauernd seine Farbe (im Gegensatz zu Eisenchloridlösung, deren Rötung infolge Wärmezufuhr beim Ab-

kühlen wieder verschwindet), gibt beim Kochen sehr eisenreiche Fällung, durch Kochsalzzusatz aber einen Niederschlag wieder neuer Zusammensetzung. Beim Neutralisieren der sauren Lösung durch Alkalizugabe fällt schließlich alles Eisen mit einem Teil der Kieselsäure aus, aber die Fällung entsteht nicht sogleich, sondern erst, nachdem ein Teil des Alkalis zugesetzt ist. Ähnlich gibt die vorher erwärmte rote Lösung mit Alkali zwar sofort Fällung, die sich aber wieder löst, und wird nicht sofort alkalisch, sondern „absorbiert glatt Alkali". Die alkalisch gemachte Lösung verbraucht beim Ansäuern weniger Säure, als dem zugefügten Alkali entspricht.

Diese allerdings verwickelten Vorgänge stehen nicht so isoliert da, als Jordis annimmt. Wir kennen zahlreiche analoge Fälle, nur ist das Analogieverhältnis auch anderen Bearbeitern des Silicatgebietes entgangen. Das im Folgenden zusammengestellte Datenmaterial wird genügen, um die Grundzüge des Reaktionsverlaufs klarzulegen, ohne unsere bewährten chemischen Anschauungen abändern zu müssen.

Das Fremdartige der Vorgänge ist lediglich die Folge ungewöhnlicher Häufung mehrerer eigenartiger Reaktionsneigungen. Dieselben entsprechen Besonderheiten des Siliciums nur insofern, als in dessen Dioxyd das Anhydrid einer schwachen zweibasischen Säure vorliegt. Analoge Vorgänge verlaufen überall dort, wo die Bedingungen zur Bildung von Kombinationen mehrwertiger, namentlich dreiwertiger schwacher Basen mit mehrwertigen, besonders zweiwertigen Säuren gegeben sind. Vollziehen sich die eintretenden Umformungen in wässriger Lösung, so nimmt das Lösungsmittel Wasser Anteil am Reaktionsverlauf.

Da die Vorgänge in wässriger Lösung zur deutlichsten Entfaltung gelangen, wird deren Betrachtung vorangestellt.

Hier begegnen wir der ersten Reaktionseigentümlichkeit, darin bestehend, daß die „Neutralkombinationen" durch Wasser hydrolytische Spaltung erleiden.[1]) Die Bildung der Neutralsalze aus äquivalenten

[1]) Jordis erkennt die Hydrolyse als störenden Faktor bei Bildung anderer Metallsilicate, zieht sie aber nicht heran zur Deutung der Eisen-

Mengen Säure und Basis ist in wässriger Lösung nur dann ein nicht umkehrbarer, daher zu Ende verlaufender Vorgang, wenn die entstehenden Salze Abkömmlinge starker Basen mit stärkeren Säuren sind; weil nur solche Salze der rückspaltenden Wirkung des Lösungswassers vollkommen widerstehen. Aus gleichem Grunde bewahren nur diese fester gebauten Neutralsalze beim Auflösen in Wasser die neutrale Reaktion. Alle übrigen Salzkombinationen lassen bei Berührung mit Wasser Zerfallserscheinungen unter Störung der Neutralität erkennen. Wir brauchen nur zu erinnern an die zunehmende Zerlegung der Wismutsalze durch wachsende Wassermengen, aber auch an die Beständigkeit der gleichen Salze gegen Mischungen von Wasser mit Säurehydraten, sowie gegen Kochsalzlösung; weiter an die Wasserspaltung selbst der Alkalisalze der Fettsäuren sowie die der Ammonsalze.

Der Grad der Hydrolyse K_5 ist nach Nernst[1]) eine Funktion der Dissoziationskonstanten, also von Größen, deren Zahlenwerte unter anderem die relativen Stärken der Säuren und Basen zum Ausdruck bringen. K_5 ist geradezu proportional dem Produkt der Dissoziationsgrößen von der Hydrolyse entgehendem Salz K_1 und von Wasser K_4, und umgekehrt proportional dem Produkt der Dissoziationsgrößen der salzbildenden Säure K_2 und Basis K_3:

$$K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}.$$

Aus diesen Beziehungen ist ersichtlich, daß Kombinationen schwacher Basen mit schwachen Säuren der hydrolytischen Spaltung besonders zugänglich sind; denn in diesem Falle wird die Dissoziationskonstante des Salzes gegen die der Komponenten relativ groß, ihr Produkt mit der Wasserkonstanten wächst, während das Produkt der kleiner werdenden Basen- und Säurekonstanten fällt; mit abnehmender Basizität und Azidität entfernt sich K_5 zunehmend vom Nullwert. K_5 kennzeichnet den Gleichgewichtszustand zwischen umkehrbaren

---

silicatreaktionen, weil er meint, daß die „Salze starker Hydrolyse um so mehr unterliegen, je weniger löslich sie sind," hier aber löslichere Kombinationen vorliegen, und daß die Störungen auf Eigentümlichkeiten des Kolloidzustandes zurückzuführen seien.

[1]) Nernst, Theoretische Chemie. II. Aufl., S. 487.

Reaktionen, welche als solche vom Gesetz der Massenwirkung beeinflußt werden. Daher dürfen wir nicht mehr erwarten, in den Umsetzungsresultanten einheitlichen chemischen Substanzen zu begegnen.

Im Bereich der Massenwirkung ist weiter die Konzentration keine zu vernachlässigende Größe mehr, daher sind die Reaktionen abhängig von der Konzentration der wäßrigen Lösung, in welcher sie stattfinden, sowie von deren Energieinhalt.

Die zweite Reaktionseigenart der fraglichen Verbindungsformen beruht auf der Dissoziationseigentümlichkeit mehrwertiger Säuren, daß die Stärkegrade ihrer einzelnen Säuregruppen bedeutende Größenunterschiede aufweisen. Bereits die grundlegenden Untersuchungen von Kohlrausch über Dissoziationskonstanten ergaben Zahlen[1]), welche darauf hinweisen. Kohlrausch findet die Azidität des sauren Kalisalzes der zweibasischen Schwefelsäure nicht halb so groß als die der freien Säure, sondern kleiner; in Lösungen von zwei Grammäquivalenten im Liter ($1000\,\eta = 2{,}00$) beispielsweise beträgt die Konstante $\Lambda = \varkappa/\eta$ für $SO_4H_2.{}^1/_2$ gleich 183, die für SO_4HK gleich 153 Einheiten. Da in der ersten Konstanten die halbe Summe der Stärken beider Schwefelsäureäquivalente, in der zweiten die Summe der Dissoziationsgrößen von Kali- und schwächerem Säureäquivalent gefunden werden, muß der wirkliche Größenunterschied beider Säureäquivalente die Differenz obiger Zahlenwerte noch überschreiten; denn die kleinere Zahl gibt als Summe von Kali- und Wasserstoffzahl für letztere sicherlich zu hohe Bewertung, woraus weiter folgt, daß die größere Zahl als halbe Summe verschiedener Wasserstoffwerte den größeren Summanden zu klein widergibt. Um die kleineren Wasserstoffzahlen direkt zur Beobachtung zu bringen, leiten W. A. Smith und E. Hjelt[2]) ihre Größen ab aus den In-

---

[1]) Siehe Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, S. 740 u. 742; die Tabellenangaben beziehen sich auf verschiedene Werte von $1000\,\eta$, wurden daher auf deren Einheitsgröße 2,00 durch Interpolieren umgerechnet.

[2]) W. A. Smith, Zeitschr. physik. Chem. 25, 144 u. 193 (1898); sowie Noyes, Z. f. physik. Chem. 11, 495; Hjelt, Ber. 31, 1844 (1898).

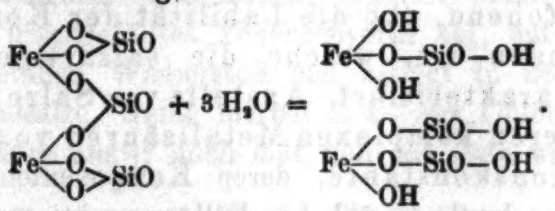
versionswirkungen der sauren Salze, und finden sehr große Verschiedenheit der beiden Säureäquivalente, namentlich bei schwächeren zweibasischen Säuren, weit verbreitet. Smith findet für

	erstes Wasserstoffatom	zweites Wasserstoffatom
	$K.10^6$	$s.10^6$
Malonsäure	158	1
Bernsteinsäure	66,5	2,3

Ostwald[1]) gibt an, daß bei homologen Dicarbonsäuren das eine Wasserstoffatom um so stärker, das andere um so schwächer ist, je näher die beiden Carboxylgruppen einander stehen.

Aus dem Zusammenwirken von erster und zweiter Reaktionseigenart folgt, daß die Neutralkombinationen mehrbasischer Säuren mit mehrwertigen Basen durch hydrolytische Zerlegung die Formen saurer Salze annehmen werden. Solches muß sich ereignen, so oft die hydrolysierende Kraft ausreicht, um die losere Bindung zwischen schwächerem Säureäquivalent und einem Basenäquivalent zu lösen, nicht aber den festeren Zusammenhalt zwischen stärkerem Säureäquivalent und einem zweiten Äquivalent der gleichen Basis zu überwinden.

Die von Jordis erstrebte Darstellung von Neutraleisenoxydsilicat in wässriger Lösung scheitert an der Unbeständigkeit dieser Neutralkombination, die aus einer schwachen dreiwertigen Basis mit einer sehr schwachen zweibasischen Säure entstehen soll, gegen Wasser. Solches ist zu erwarten, weil Kombinationen stärkerer dreiwertiger Basen mit sehr viel stärkeren zweibasischen Säuren der Hydrolyse zugänglich sind. Hierbei zerfällt das in primärer Reaktion entstehende Neutralsilicat sekundär in zwei saure Salze, deren Eigenschaften die Benennung als Eisenoxydmonokieselsäure und Eisenoxyddikieselsäure rechtfertigen:



[1]) Referat Chem. Centr. 1892, I, S. 659.

Die Mischung der Lösungen von Eisenchlorid und Natronsilicat enthält demnach saure Salze, wodurch ihre saure Reaktion, sowie bei Alkalizugabe dessen Verbrauch verständlich wird. Sie enthält möglicherweise unzerlegtes Neutralsilicat, sicherlich die beiden Eisenoxydkieselsäuren, wahrscheinlich, namentlich bei Wärmezufuhr, auch Eisenhydroxyd und Eisenoxydtrikieselsäure, beide in tertiärer Reaktion aus Mono- und Di-Säure entstehend. Der ausfallende Anteil dürfte zum größten Teil aus Eisenoxydmonokieselsäure bestehen, welche durch die analytischen Operationen in das Anhydrid übergeht, und dann einen um 6,9% höheren Eisengehalt als das Neutralsilicat besitzt (Jordis findet in der Gesamtfällung 8% Eisen zu viel). Kochsalzzugabe drängt die Hydrolyse zurück, verschiebt also das Mischungsverhältnis der Kombinationen, und salzt überdies sonst wasserlösliche Substanzen teilweise aus, so eine Mischfällung neuer Zusammensetzung gebend. Durch Erhitzen wird das Gleichgewicht nach anderer Richtung verschoben, voraussichtlich entsteht Eisentrikieselsäure von tieferer Farbe und größerer Löslichkeit in erhöhter Menge; das freiwerdende Eisenhydroxyd verursacht den von Jordis gefundenen hohen Eisengehalt der Fällung. Die neue Säure wird durch Abkühlen nicht zerstört, daher die Lösung die rote Farbe beibehält.

Die Gegenwart saurer Salze im Reaktionsgemisch erklärt zwar den Alkaliverbrauch bei Alkalizugabe, aber nicht das anfängliche Ausbleiben der Fällung; denn das entstehende Neutralsalz der schwachen zweibasischen Kieselsäure mit der starken Alkalibasis einerseits, der viel schwächeren Eisenhydroxdbase andererseits müßte durch Hydrolyse zerfallen in saures Alkalisalz und unlösliches Eisenhydroxyd.

Das Ausbleiben der Fällung ist Folge der dritten Eigenart der hier interessierenden Kombinationen, darin bestehend, daß die Labilität der Komponenten verschwunden ist, welche die salzartigen Verbindungen charakterisiert. Anstelle von Salzen begegnen wir stabileren komplexen Metallsäuren von kleinerer Dissoziationskonstante, deren Komponenten „maskiert“ bleiben, d. h. durch die üblichen Fällungsreaktionen nicht mehr nachweisbar sind. Diese komplexen Säuren verbrauchen zu-

gefügtes Alkali unter Bildung normaler, z. B. eisenkieselsaurer Salze; Alkaliüberschuß zerstört zuweilen auch das festere Gefüge der komplexen Säuren, daher dann vollständige Zerlegung eintritt.

Der Wenigerverbrauch an Säure beim Wiederansäuern erklärt sich daraus, daß nur bis zum Wiederauftreten der sauren Reaktion, nicht bis zum Anfangszustande der Mischung der Lösungen von Eisenchlorid und Neutralsilicat zurücktitriert wird; hierbei wird so lange Alkali verbraucht, als das primär entstehende saure Natronsilikat vom Eisenhydroxyd unter Rückbildung von eisenoxydkieselsaurem Natron abgesättigt wird; mit Beginn der Natronwegnahme aus dem komplexen Salz muß die freiwerdende Eisenoxydkieselsäure saure Reaktion, also Titrationsbeendigung, herbeiführen.

Das Zusammentreffen von hydrolytischer Spaltung der genannten Art und Komplexbildung ist zahlreichen Kombinationen mehrbasischer Säuren mit mehrwertigen Basen eigentümlich. Wir beschränken die Betrachtung auf die bestuntersuchten Verbindungen der zweibasischen Säuren Schwefelsäure, Oxalsäure, Kieselsäure mit den dreiwertigen Basen Tonerdehydrat, Chromhydroxyd, Eisenhydroxyd.

A) Schwefelsäurekombinationen.

Die Schwefelsäure bildet mit Tonerde, Chromhydroxyd, Eisenhydroxyd normale Salze, welche in fester Form gutkristallisierbare, durchaus beständige Verbindungen sind. Aber trotz des starken Schwefelsäurekomponenten erleiden die Salze beim Auflösen in Wasser hydrolytische Spaltungen, welche mit wachsender Wassermenge und Temperatur an Intensität zunehmen. Am widerstandsfähigsten ist Tonerdesulfat. Nur wenige Eigenheiten seiner wäßrigen Lösung verraten die beginnende Zerlegung. Die Lösung reagiert sauer, absorbiert Alkali, löst frischgefälltes Tonerdehydrat auf, entwickelt mit manchen Metallen Wasserstoff und zerlegt in der Siedhitze sogar Neutralsalze, treibt hierbei z. B. aus Chlorkalium die starke Salzsäure aus[1]); auch läßt sich das feste wasserhaltige

[1]) R. Biedermann, Muspratts Handbuch der techn. Chemie, IV. Aufl. 1, 766.

Sulfat durch Erwärmen nicht entwässern, ohne mit dem Wasserdampf Schwefelsäure zu verlieren.[1]) Durch Konzentrieren oder Alkoholfällung ist das gelöste Salz unverändert wieder isolierbar. Das Chromsulfat zeigt nur in kalten Lösungen noch analoges Verhalten. Geringe Wärmezufuhr bewirkt tiefere Umwandlung. Die violette Lösung wird grün, ihr spezifisches Gewicht nimmt ab[2]), und aus der grünen Lösung ist die Schwefelsäure durch Chlorbarium nur stark verzögert fällbar (das Filtrat der kaltgefällten Lösung gibt bei längerem Stehen oder beim Kochen neue Fällung), wogegen aus der violetten Lösung sofort alle Schwefelsäure niederfällt. Der chemischen Veränderung entsprechend liefert die grüne Lösung beim Eindunsten nicht mehr violettes Chromsulfat, sondern eine amorphe grüne Masse. Noch sind die hydrolytischen Spaltungen umkehrbar; beim Stehen abgekühlter grüner Lösungen geht die Farbe langsam in Violett zurück, und dann gibt vorsichtiges Eindunsten violettes Chromsulfat.[3]) Eisenoxydsulfat ist am wenigsten untersucht, es scheint der Wasserwirkung am weitgehendsten zu erliegen; das aus Schwefelsäure gut kristallisierbare violette wasserfreie Salz weigert lange die Mischung mit Wasser, löst sich dann aber reichlich zu gelber stark saurer Flüssigkeit auf, welche Alkali absorbiert und Eisenhydroxyd löst; beim Eindunsten bleibt brauner Sirup, beim Kochen fällt total veränderte Substanz. Recoura beschreibt eine Eisendischwefelsäure, der er die Zusammensetzung $Fe_2O_3 . 4SO_3 . 9H_2O$ gibt, als weißes, in Wasser gelb lösliches Pulver.[4])

---

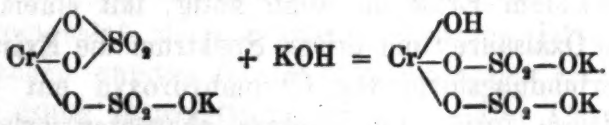
[1]) Fresenius, Quantitative Analyse, VI. Aufl. 2, 339.

[2]) Nähere Angaben zusammengestellt in Landolt-Börnstein, Physikal. chem. Tabellen, III. Aufl., S. 332.

[3]) Die grünen Formen können mehr Schwefelsäure binden, als dem Neutralverhältnis entspricht; zahlreich sind die Literaturangaben über „Chrompolyschwefelsäuren"; hier einige Beispiele: Recoura beschreibt Chromschwefelsäure, Chromdi- und -trischwefelsäure von komplexem Charakter und gibt ihnen die Zusammensetzungen $(Cr_2 . 5SO_4)H_2$ $(Cr_2 . 6SO_4)H_4$ $(Cr_2 . 6SO_4)H_6$ [Compt. rend. 113, 857 u. 1037; 114, 477; 116, 1367; Bull. soc. chim. [3] 17, 934]. — Calvert u. Ewan behalten durch Filtrieren von „Chrompolyschwefelsäure" auf dem Filter (Pasteur-Chamberland-Kerzen) eine colloidale grüne Masse von der Formel $Cr_2(SO_4)_3 . H_2SO_4$, während alle die Formel übersteigende Schwefelsäure das Filter passiert. [London Chem. Soc., Chem. News 74, 121].

[4]) Referat pharmazeut. Zeitung 1903, S. 733.

Die Produkte der Hydrolyse der genannten Neutralsulfate konnten in sicher einheitlichen kristallisierten Formen noch nicht erhalten werden; daher bleiben die analytischen Nachweise ihrer Zusammensetzung mit Zweifeln behaftet und ist jede Reaktion willkommen, welche Einblick in ihren Bau gewährt; deshalb mag die Eigenbeobachtung Erwähnung finden, daß die violette Verbindung des violetten Chromsulfats mit Alkali, welche wir Chromalaun nennen, in stark konzentrierter kalter wäßriger Lösung ziemlich genau auf ein Atom Chrom ein Atom Alkali ohne Fällung aufnimmt[1]), dabei eine grüne Lösung gebend, also unter Bedingungen eine grüne Form bildend, unter welchen letztere, wenn ohne Alkalizugabe entstanden, in die violette sich zurückverwandelt. Der Vorgang formuliert sich zwanglos als Übergang in das Neutralalkalisalz der grünen Chromdischwefelsäure:



(Formel von Blomstrand, Z. f. anorg. Ch. 1, 19).

B) Oxalsäurekombinationen.

Unter den Derivaten der starken Schwefelsäure sind die Neutralkombinationen noch stabile Gebilde. Bei den Abkömmlingen der viel schwächeren Oxalsäure können Neutralkombinationen überhaupt nicht mehr erhalten werden; kristallisierbar erweisen sich nur Derivate der hydrolytisch zerlegten Kombinationen. Einblick in deren chemischen Bau eröffnet eine Untersuchung von Lapraik über Chromoxalsäuren.[2]) Lapraik bemüht sich wie andere vergeblich, neutrales Chromoxalat zu gewinnen; an Stelle charakterisierbarer Substanz bekommt er stets nur einen roten Sirup, der höchstens halbkristallinisch wird; er betrachtet ihn auf Grund von annähernd

[1]) Das Alkali muß vorsichtig unter Rühren zugefügt werden, um Fällung durch lokalen Alkaliüberschuß zu vermeiden, weil die entstandene Fällung zuweilen sehr schwer wieder in Lösung geht.

[2]) Dies. Journ. [2] 47, 305 (1893).

stimmenden Analysenzahlen zwar als Chromoxalat, aber die Darstellungsweise, speziell die Trennung von wiederholt auskristallisierender Oxalsäure nur auf mechanischem Wege, bietet wenig Gewähr für Einheitlichkeit; die Möglichkeit der Darstellung durch Digestion eines Überschusses von Chromhydroxyd mit konzentrierter wäßriger Oxalsäurelösung spricht direkt gegen die angenommene Zusammensetzung, denn die Neutralsulfate gehen unter analogen Bedingungen durch Aufnahme von Basis in andersartige Verbindungen über. Trotzdem bringt das Verhalten dieser Substanz wertvolle Aufschlüsse. Lapraik findet, daß ihre konzentrierte wäßrige Lösung (wie auch die feste Masse) ein charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt, daß nach schwachem Erwärmen dieser Lösung mit „etwas" Oxalsäure das Auftreten eines zweiten Spektrums eine Änderung der Zusammensetzung verrät, und daß „bei anhaltendem Erhitzen, wenn nötig, mit einem weiteren Zusatz von Oxalsäure" ein drittes Spektrum die Existenz einer dritten Verbindungsform von Chromhydroxyd mit Oxalsäure beweist. Diese durch ihre Spektra charakterisierbaren Verbindungen konnten zwar auch nicht in einheitlicher Form isoliert werden, aber der Vergleich mit Absorptionsverhältnissen analoger Substanzen erschließt ihren chemischen Bau. Lapraik zeigt, daß das zweite und dritte Spektrum Linie für Linie und Band für Band wiederkehrt bei Kristall und Lösung von zwei Reihen schön kristallisierender „Metallchromoxalate" (chromoxalsaurer Salze) von bekannter Zusammensetzung; und er weist nach, daß das Spektrum dieser Substanzen unabhängig ist von der Basis des Oxalats. So gehört das zweite Absorptionsspektrum gleichfalls an einer Auflösung roter Kristalle der Zusammensetzung $K_2Cr_2(4C_2O_4).8H_2O$ (rotes Oxalat von Croft); und das dritte Spektrum ist charakteristisch für Lösungen der blauen Kristalle der Kombinationen $[K_6$ oder Ag_6 oder Ba_3 oder K_2Ca_2 oder $K_3(NH_4)_3](6C_2O_4).xH_2O$. Hieraus folgert Lapraik: „Es ist gezeigt worden, daß die Chromoxalate der Metalle identische Absorptionsspektren geben; man muß daher annehmen, daß die Wasserstoffverbindung des Chromoxalats auch dasselbe Absorptionsspektrum geben würde," und diese wären in obigen Chromoxalsäurelösungen vorhanden; und: „die Konstitution dieser zwei Salz-

gruppen $\overset{I}{M_6}Cr_2.6C_2O_4$ und $\overset{I}{M_2}Cr_2.4C_2O_4$ ist nicht die von Doppelsalzen, da in diesem Falle ihre Absorptionsspektren nicht von dem des Chromoxalats verschieden sein würden; die Konstitution ist vielmehr die den Salzen der zwei Säuren $H_6Cr_2.6C_2O_4$ und $H_2Cr_2\,4C_2O_4$ zukommende." Fraglich bleibt die Zusammensetzung der durch das erste Absorptionsspektrum charakterisierten Formenreihe. Ihre Entstehung in Gegenwart von Basenüberschuß, sowie der Übergang mit Oxalsäure in obige Kombinationen weisen auf die oxalsäureärmste Reihe. Lapraiks Auffassung als Neutraloxalat aus dem im Lösungsrückstand gefundenen Verhältnis Cr_2 zu $(C_2O_4)_3$ begegnet dem Widerspruch, daß ein solches Salz kein neues Absorptionsspektrum besitzen dürfte, da es an farbigen Bestandteilen nur das violette Chrom-Ion enthalten, daher bei violetter Lösungsfarbe das Chromoxydsalz-Spektrum zeigen müßte. Außerdem würde Chromoxalat als Salz einer schwachen Basis mit den sehr schwachen zweiten Säureäquivalenten der Oxalsäure in wäßriger Lösung hydrolytische Spaltung unter Chromfällung erleiden müssen. Wohl aber läßt eine Mischlösung gleichmolekularer Mengen der komplexen Kombinationen Cr_1 zu $(C_2O_4)_1$ und Cr_1 zu $(Cr_2O_4)_2$ bei obiger Gesamtzusammensetzung ein drittes Spektrum und größere Wasserbeständigkeit erwarten. Das Vorliegen solcher Mischlösung erhellt aus der Variabilität des Lösungsverhältnisses mit der Lösungstemperatur, indem deren Erniedrigung auf 16° nahezu das Verhältnis $\overset{III}{M_1}$ zu $(C_2O_4)_1$ verwirklicht. Die weitere Beobachtung teilweiser Basenfällung beim Erwärmen der kalt erhältlichen filtrierten Lösung deckt in mangelnder Wärmestabilität den Grund auf, warum in der Siedhitze trotz Basenüberschusses die basenreichste Kombination nur in Mischung mit basenärmeren entsteht.

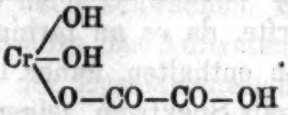
Zum Nachweis der Veränderlichkeit des Lösungsverhältnisses wurde an Stelle von Chromhydroxyd Tonerdehydrat[1])

[1]) Weil Tonerde einwandfreiere, nicht durch Bildung höherer Oxyde gestörte Analysendaten gibt. Die Tonerde wurde durch Abdampfen, Trocknen bei 110°—120° und Verglühen bestimmt, Oxalsäure nach Fresenius unter Schwefelsäurezusatz mittels Permanganat titriert. Die

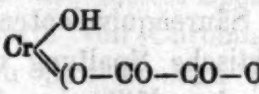
gewählt, welches nach Rosenheim gegen Oxalsäure gleiches Verhalten zeigt. 10 g Lösung enthielten nach eintägiger Wirkung der Oxalsäure bei 16° 0,1546 g Al_2O_3 und 0,4289 g $(CO_2H)_2 . 2H_2O$, entsprechend dem Lösungsverhältnis 1 Atom Aluminium zu 1,123 Molekülen Oxalsäure. Durch dreitägige Oxalsäurewirkung gingen 1,117 Mol. Oxalsäure auf 1 Atom Aluminium in Lösung. Der Abdampfungsrückstand hält bei 120° Konstitutionswasser fest, wie von Säurehydraten zu erwarten steht.

Nunmehr erklären sich Existenz und Entstehung der beobachteten drei Typen durch folgende Umformungen der Formeln Lapraiks:

Reihe I. Cr_1 zu $(C_2O_4)_1$ besitzt den chemischen Bau



Reihe II. $Cr_2(C_2O_4)_4H_2 . 2H_2O$ besitzt den chemischen Bau



Reihe III. $Cr_2(C_2O_4)_6H_6$ besitzt den chemischen Bau

$$Cr{\equiv}(O{-}CO{-}CO{-}OH)_3.$$

Die Chrommonooxalsäure bildet sich aus den Komponenten bei Gegenwart überschüssiger Basis in der Kälte; sie liefert mit wenig Oxalsäure bei gelinder Erwärmung Chromdioxalsäure, aus welcher durch mehr Oxalsäure unter weiter erleichterten Umsetzungsbedingungen Chromtrioxalsäure entsteht. Wir gelangen so zu den gleichen Kombinationen, welche oben als durch Hydrolyse aus Neutralsalzen zu erwartende gefolgert wurden. Die drei Formenreihen entsprechen der Dreiwertigkeit der zugrunde liegenden Basis.

Tonerde wurde aus Alaunlösung durch kalte Fällung mit der berechneten Menge Ammoniak gewonnen, durch Dekantieren sorgfältig ausgewaschen, zwecks Entfernung noch anhaftender Schwefelsäure in verdünnter Salzsäure gelöst (Verfahren von Berzelius), wieder durch die nötige Ammoniakmenge kalt gefällt, und erneut häufig durch Dekantieren gewaschen, zuletzt abfiltriert, weiter gewaschen und nach möglichstem Abtropfen, dann Abheben vom Filter als feuchte Masse mit der feingepulverten kristallisierten Oxalsäure andauernd verrührt; auf 1 Mol. Oxalsäure kamen $1^1/_3$ Mol. Tonerdehydrat.

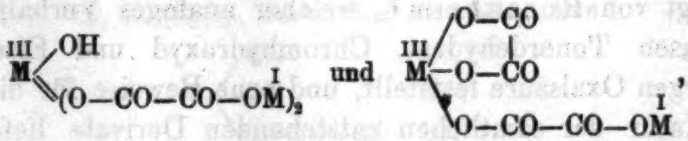
Beachtenswert ist die den Schwefesäurekombinationen gegenüber bedeutende Erhöhung der Stabilität der Metalloxalsäuren; die sonst Metall von Säure quantitativ trennenden Fällungsmittel, bei einigen Sulfaten bereits verzögernd wirkend, versagen hier gänzlich. Lapraik kann aus den Lösungen seines „Chromoxalats" weder mit Calciumchlorid noch mit Silbernitrat Kalk und Silberoxalatfällung erhalten; die Alkalisalze der komplexen Säuren reagieren zwar mit genannten Fällungsmitteln, aber nur als Salze dieser Säuren; aus chromtrioxalsaurem Kali entstehen chromtrioxalsaures Silber, Barium, Calcium.

Lapraiks Beobachtungen werden bestätigt, ergänzt und berichtigt von Rosenheim[1]), welcher analoges Verhalten der drei Basen Tonerdehydrat, Chromhydroxyd und Eisenhydroxyd gegen Oxalsäure feststellt, und neue Beweise für die komplexe Natur der sämtlichen entstehenden Derivate liefert; so bläuen deren siedende Lösungen nicht, wie die von Oxalsäure und oxalsauren Salzen, Vanadinsäurehydrat und zeigen viel kleineres Äquivalent-Leitvermögen, als von oxalsauren Salzen zu erwarten wäre; weiter wollen wieder nur Salze der Metalloxalsäuren kristallisieren, denen bereits die Formeln von solchen gegeben werden. Derartige Salze entstehen u. a. beim Kochen von Basenüberschuß mit sauren oxalsauren Alkalien, wobei das Lösungsverhältnis nahezu bei $\overset{III}{M}_2$ zu $(C_2O_4)_5$ stehen bleibt; freie Oxalsäure löst in der Siedhitze größere Basenmengen auf bis etwa $\overset{III}{M}_2$ zu $(C_2O_4)_3$. Diese Lösungen betrachtet Rosenheim als solche homogener Substanzen, weil alle Oxalsäure komplex gebunden gefunden wird; in Lösung befände sich z. B. das Chromsalz einer komplexen Chromoxalsäure $Cr(CO_2 . CO_2H)_3$; das in der gleichen Lösung von Lapraik gefundene, den Salzen dieser Säure nicht zugehörige Absorptionsspektrum, die saure Reaktion, die Unmöglichkeit der Wasserstabilität solchen Chromsalzes und die Veränderlichkeit des Lösungsverhältnisses mit der Temperatur beweisen das Vorliegen einer Mischlösung freier oxalsäureärmerer Metalloxalsäuren. Rosenheims Beobachtung, daß Ammoniak aus dieser Lösung trotz anhaltenden Kochens nur die Hälfte der dreiwertigen Basis ausfällt, ent-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 11, 175 u. 225 (1896).

spricht dem Übergang des gleichmolekularen Gemenges der wärmelabilen Metallmono- und Metalldioxalsäure in wärmestabiles metalltrioxalsaures Ammon, wobei gerade die halbe Basenmenge ihre Oxalsäure verliert, wogegen die andere Hälfte in komplexer Bindung unfällbar gelöst bleibt.

Überdies wird die Existenz einer vierten (als Chromform grünen) Reihe nachgewiesen, deren saure Salze sich als labile Formen der Lapraikschen zweiten (als Chromform roten) Reihe herausstellen. Die Beziehungen von labiler zu stabiler Metalldioxalsäure veranschaulicht Rosenheim durch die Formeln:



deren letztere besonders eingehend begründet wird. Die stabile Reihe hat noch keine Benennung erhalten, ihrer Eigenart scheint mir am besten die Bezeichung Metalloxalyloxalsäuren zu entsprechen. Also existieren zwei Reihen $\overset{III}{M_1}$ zu $(C_2O_4)_2$, und die obigen Anschauungen sind dahingehend zu berichtigen, daß Lapraiks zweite (rote) Reihe nicht den Bau der Metalldioxalsäuren, sondern den ihrer Umlagerungsform Metalloxalyloxalsäure besitzt, dafür in der neuen (grünen) Reihe die Metalldioxalsäuren vorliegen.

Endlich beobachtet Rosenheim, daß nur die metalltrioxalsauren, sowie die metalloxalyloxalsauren Salze in heißer wäßriger Lösung beständig bleiben; alle übrigen entstehen und halten sich nur in Gegenwart von Überschuß an dreiwertiger Basis, nach dessen Entfernung sie rasch unter Basenfällung in die säurereichsten stabilen Formen übergehen.

Die starke Abnahme der Acidität durch die Komplexbildung veranschaulicht folgende Farbenreaktion.[1]) Mittels siedender Tonerdesulfat- oder Alaunlösung gebeizte, hierdurch sowohl mit Tonerde als auch mit Schwefelsäure beladene Wolle gibt mit Blauholzfarbstoff erst dann kräftige Ausfärbung, wenn

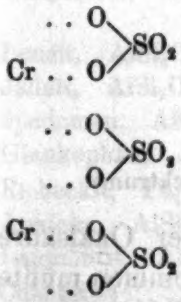
[1]) Eberle u. Ulffers, Lehnes Färberzeitung 1898 (IX), Heft 19 u. 20.

die farbstoff-rückspaltende Wirkung der Schwefelsäure durch Zusatz von Alkalisalzen schwächerer Säuren zum Farbbade ausgeschaltet worden ist. Hierbei folgt die Farbvertiefung der abnehmenden Säurestärke der die Schwefelsäure ersetzenden Säure. Alkalioxalat jedoch entfaltet weit kräftigere farbvertiefende Wirkung, als dem Stärkegrade der Oxalsäure zukäme. Das zweite Glied der Oxalsäurereihe', Malonsäure, wirkt in Verbindung mit Tonerde noch farbvertiefend, aber schwächer als Oxalsäure; das dritte Reihenglied (in Form seines Derivats Weinsäure verwendet, weil Bernsteinsäure durch Tonerdefällung im Beizbade unkontrollierbar stört) bleibt ohne außergewöhnliche Wirkung. Entsprechend konnte **Lapraik** die Analoga seiner Chromoxalate mit Hilfe von Malonsäure noch teilweise erhalten; Bernsteinsäure aber wollte keine Komplexkombination mehr bilden. Wir befinden uns wieder in Übereinstimmung mit den Anschauungen von **Ostwald, Noyes** und **Smith.**

Der Grad der Komplexbildung ist u. a. ersichtlich aus dem Auflösungsvermögen der Säuren für gefälltes Tonerdehydrat. Zur Lösung gleicher Tonerdemengen genügt von Oxalsäure weitaus die kleinste Äquivalentmenge, weil die hydrolytische Rückspaltung gänzlich fortfällt.

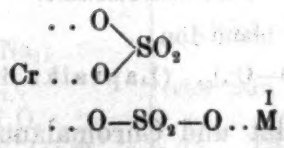
Folgende Ionenformeln verdeutlichen an den Chromverbindungen die Beziehungen der Kombinationsformen dreiwertiger Basen mit zweibasischen Säuren zueinander:

Schwefelsäure-Kombinationen:



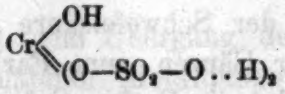
Neutralsulfat

und



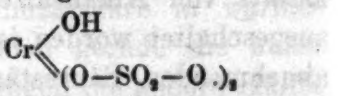
Chromalaun

charakterisiert durch das einfache violette Ion $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ und nur salzartig gebundene zweibasische Säure.



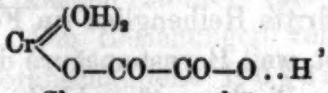
Chromdischwefelsäuure
(analog Mono- und Tri-Säure).

charakterisiert durch das komplexe grüne Ion



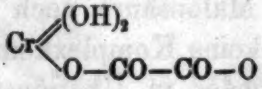
und komplex gebundene Säure.

Oxalsäure-Kombinationen
(nur mit komplex gebundener Säure bekannt):

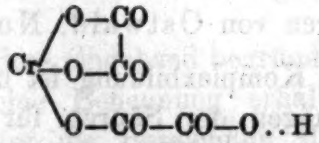


Chrommonooxalsäure,

charakterisiert durch das rote Ion

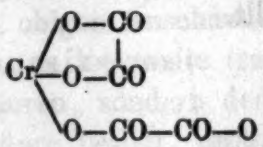


. (Lapraiks erstes Spektrum).

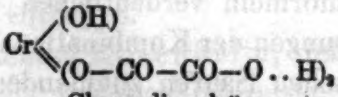


Chromoxalyloxalsäure,

charakterisiert durch das rote Ion

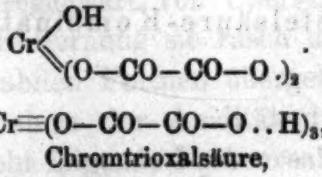


. (Lapraiks zweites Spektrum).



Chromdioxalsäure,

charakterisiert durch das grüne Ion



Chromtrioxalsäure,

charakterisiert durch das blaue Ion

$Cr{\equiv}(O{-}CO{-}CO{-}O.)_3$. (Lapraiks drittes Spektrum).

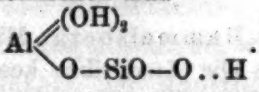
Neutralchromoxalat und Chromalaunform der Oxalsäure, denen das Spektrum der violetten Chromsalze zukommen müßte, bleiben unbekannt.

C. Tonerde-Silikate.

Die eigenartige Neigung der dreiwertigen Basen, mit zweiwertigen Säuren anstelle der Neutralformen komplexe Kombinationen zu bilden, deren Zusammensetzung durch die Grenzverhältnisse 1 Atom Basis zu 1 und 3 Mol. Säure umschlossen wird und welche im Bau den sauren Salzen entsprächen, solche Salze jedoch an Stabilität überragen, wird wiedergefunden beim Zusammentreffen der Komponenten im fast wasserfreien, etwa 1000°—1500° heißen Schmelzfluß der natürlichen Gesteinsmagmen. Die Gleichartigkeit der Wirkung von Auflösung durch Wasser und von Verflüssigung durch Schmelztemperatur ist bemerkenswert; in gleichem Grade als diesen beiden Faktoren die Sprengung der losen Neutralbindungen gelingt, antworten die widerstehenden „sauren" Bindungen mit desto festerem komplexem Zusammenschluß. Die aus dem Schmelzfluß kristallisierten Gesteine enthalten zahlreiche Salze der zusammengesetzten Tonerdekieselsäuren, dem Entstehungszustand entsprechend in anhydrischen Formen; die Massenhaftigkeit des Vorkommens, sie bilden die Hauptbestandteile dieser Gesteine, also der festen Erdrinde, bekundet ihren außergewöhnlich hohen Stabilitätsgrad. Die Formelbilder der folgenden Mineralien (Naumann-Zirkels Lehrbuch entnommen) zeigen unverkennbar deren Verwandschaft mit den Salzen der Chrom- und Tonerdeoxalsäuren:

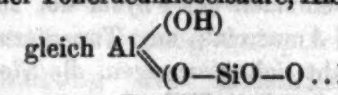
Kali-Nephelin, $AlSiO_4K$,
Eukryptit, $AlSiO_4Li$,
Anorthit, $Al_2Si_2O_8Ca$,
Celsian, $Al_2Si_2O_8Ba$,
Gismondin, $Al_2Si_2O_8Ca \cdot 4H_2O$,

} Salze von Anhydridformen $AlSiO_4H$ der Tonerdemonokieselsäure, $AlSiO_5H_3$, vom chemischen Bau

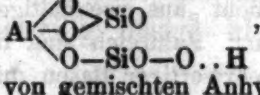


Leucit, $AlSi_2O_6K$,
Jadeït, $AlSi_2O_6Na$,
Spodumen, $AlSi_2O_6Li$,
Glaukophan, $Al_2Si_4O_{12}Na_2$,
(Riebeckit, $Fe_2Si_4O_{12}Na_2$),
Analcim, $AlSi_2O_6Na \cdot H_2O$,
Laumontit, $Al_2Si_4O_{12}Ca \cdot 4H_2O$,
Chabasit, Gmelinit } $Al_2Si_4O_{12}(Ca, Na_2) \cdot 6H_2O$,

} Salze von Anhydridformen $AlSi_2O_6H$ der Tonerdedikieselsäure, $AlSi_2O_7H_3$



oder von Tonerdesilicylkieselsäure,



oder von gemischten Anhydridformen aus Mono- und Di-Säuren.

Albit, $AlSi_3O_8Na$,
Orthoklas, $AlSi_3O_8K$,
Perthit, $AlSi_3O_8(Na, K)$,
Stilbit, $Al_2Si_6O_{16}Ca.5H_2O$,
Brewsterit, $Al_2Si_6O_{16}(Sr, Ba, Ca).5H_2O$,
Desmin, $Al_2Si_6O_{16}(Ca, Na_2).6H_2O$.

} Salze von Anhydridformen $AlSi_3O_8H$ der Tonerdetrikieselsäure, $AlSi_3O_9H_3$ gleich $Al{\equiv}(O-SiO-O..H)_3$.

Den Beweis, daß diesen Mineralien komplexe Tonerdekieselsäuren zugrunde liegen, liefert ihre Umwandlung durch Verwitterung; hierbei werden unter Vermittlung von Wasser, Kohlensäure und Pflanzensäuren die nur salzartig gebundenen Basen abgespalten und Tone, d. h. freie Tonerdekieselsäuren gebildet, der totalen Zerlegung energisch widerstehend. Reines Wasser trennt zuweilen nicht einmal die Salzbestandteile ab, manche Zeolithe können aus überhitztem Wasser unverändert umkristallisiert werden. Aber selbst starken chemischen Eingriffen gegenüber bleibt der komplexe Charakter des Grundgerüstes bewahrt. Bei Gelegenheit von Kaolin-Analysen findet Rammelsberg[1]), daß kochende Kalilauge „Tonerdesilikat als solches auflöst", und nur die als Quarz etwa beigemengte Kieselsäure übrig läßt; die Lösung enthielt Al zu Si im Verhältnis 1 zu 1; nach Rammelsberg „beweist dieser Versuch, daß Kalilauge von gewisser Stärke auch das Tonerdesilikat des reinen Porzellantons auflösen kann", er beweist weiter, daß die Substanz eine äußerst beständige, Alkalisalze bildende, zusammengesetzte Säure ist. Folge dieser Beständigkeit[2]) ist die bekannte Schwierigkeit des Aufschließens vieler Silikate; die Tonerdefällungen aus kieselsäurehaltigen Lösungen reißen hartnäckig Kieselsäure nieder; und die energischste Methode, Sili-

[1]) Rammelsberg, Mineral-Chemie 1860, S. 572 u. 575.

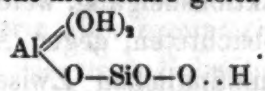
[2]) Die Analytiker kennen seit langem Äußerungen der Komplex-Ionen-Bildungen, weil diese als störende Ausnahmen zur Komplikation der Trennungsverfahren nötigen. Schon Berzelius beobachtete (Gilberts Annalen der Physik 40, 262 (1812), daß Fällungen von Tonerde mittels Ammoniak aus Tonerdesulfatlösungen Schwefelsäure festhalten, und sieht sich gezwungen, die Niederschläge durch Auflösen in Salzsäure und nochmaliges Fällen von der zweibasischen Säure zu befreien. Jordis kann nicht „aus eisenhaltigem Material eine ganz eisenfreie Kieselsäure erhalten." Zahlreich sind die Angaben über Beeinflussung der Fällbarkeit mehrwertiger Basen durch mehrbasische Säuren, namentlich Polycarbonsäuren, wie Oxalsäure, Weinsäure usw.

kate zu zerlegen, besteht im Schmelzen mit saurem Kalisulfat, also in der Verwirklichung von Bedingungen, welche die Bildung der im Schmelzfluß zwar beständigen, aber hydrolytisch zerlegbaren Kalisalze der Tonerdeschwefelsäuren ermöglichen.

Die Formelbilder der Tone zeigen gleichfalls die Analogie mit den Tonerdeoxalsäuren:

Kaolinit, $Al_2Si_2O_7.2H_2O$, } Anhydrid der Tonerde-mono-kieselsäure.

Halloysit, $Al_2Si_2O_7.3H_2O$, } Tonerde-mono-kieselsäure gleich



Newtonit, $Al_2Si_2O_7.5H_2O$, } Wasserhaltige Tonerde-mono-kieselsäure.

Pyrophyllit, $AlSi_2O_6H$, } Anhydrid der Tonerde-di-kieselsäure.

Auf welche spezielle Art der intra- oder extramolekularen Anhydridbildung die isomeren Silikatformen sowie die Zwischenformen mit Verhältnissen Al_2 zu Si_3, Al_2 zu Si_5 u. a. zurückzuführen sind, muß mangels genügender experimenteller Unterlagen unentschieden bleiben.

Besonders klaren Ausdruck findet die Analogie des chemischen Baues der durch die Grenzverhältnisse Al_1 zu Si_1 und Si_3 charakterisierten Tonerdesilikate in der natürlichen Gruppe der Plagioklase. Hier bewegt sich infolge von Isomorphie nicht nur die Gesamtzusammensetzung der Einzelkristalle dieser Kalknatronfeldspäthe in ununterbrochener Folge zwischen den genannten Grenzen, sondern wir beobachten außerdem in „isomorpher Schichtung“[1]) an ein und demselben Kristall vom Kern nach der Peripherie stetige Verschiebung des Mischungsverhältnisses der Grenzformen derart, daß die Schichten gleichaltriger Entstehung gleiche Zusammensetzung bewahren, während nach dem Kristallinnern hin das Kalksalz der anorthitischen Grenzform (Al_1 zu Si_1), nach außen das Natronsalz der albitischen Grenzform (Al_1 und Si_3) zunehmend überwiegt. Der fortlaufenden Änderung der Zusammensetzung entspricht eine ebenso ununterbrochene Verschiebung der Kristallisationsbedingungen: beim allmählichen Kristallisieren des schmelzflüssigen Gesteinsmagmas wird der jeweilig flüssig bleibende

---

[1]) Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre, Aufl. II, S. 42.

Anteil, aus welchem die weitere Kristallisation erfolgt, stetig saurer infolge Verlustes an Silikat, so daß zuletzt reine Kieselsäure übrig bleibt; mit der zunehmenden Acidität des Schmelzflusses wächst die Neigung zur Bildung der säurereicheren Tonerdekombinationen.

Isomorphe Schichtung könnte auch bei Kristallisation aus wäßriger Lösung entstehen, und wäre dann eine vierte eigenartige Reaktionsneigung, welche die Existenz einiger von Rosenheim beobachteten, gegen Änderung der Kristallisationsbedingungen empfindlichen Zwischenformen erklären würde, falls nicht Mischfällungen vorliegen.

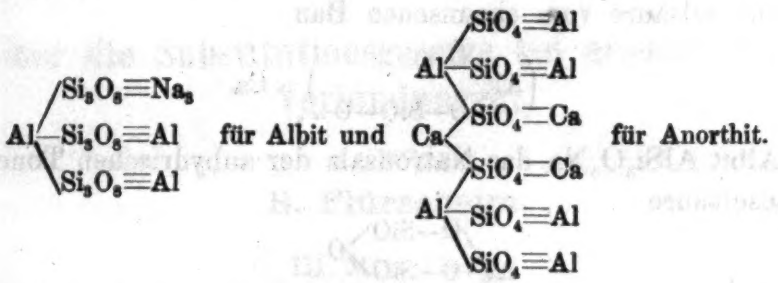
Diese Häufung von Einzelvorgängen bereitete der Deutung des Baues der Plagioklase große, im folgenden skizzierte Schwierigkeiten.

G. Rose ordnete die Plagioklase in eine Reihe, deren Glieder er durch abnehmenden Kieselsäuregehalt kennzeichnete von Albit $3\dot{R}\ddot{A}l + 12\ddot{S}i$ durch Oligoklas mit 9, Andesin mit 8, Labrador mit 6 Kieselsäure bis zu Anorthit $3\dot{R}\ddot{A}l + 4\ddot{S}i$. „Derselbe ausgezeichnete Forscher weist bei dieser Gelegenheit darauf hin, daß die vorderen und hinteren Glieder dieser Formeln sich vollkommen wie zwei isomorphe Körper verhalten", „er bemerkt aber auch zugleich, daß man jene beiden Glieder noch nicht für isomorph halten könne, weil, abgesehen von ihrer verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzung die Formen derselben verschieden seien. Nach der von G. Rose als unwissenschaftlich verworfenen Ansicht würde also isomorphe Substitution zwischen den Körpern $\dot{R}\ddot{A}l$ und $\ddot{S}i$ bestehen".[1])

Im Jahre 1864 betrachtete Tschermak (siehe Hinze, Mineralogie) die Kalknatronfeldspäte als „isomorphe Mischungen von Albit- und Anorthitsubstanz"; den Komponenten gibt er die Formeln: Albit = $NaSi_3AlO_8$ und Anorthit = $CaSi_2Al_2O_8$. Tschermaks Anschauungen werden abgeändert von Streng 1865, welcher die Unwahrscheinlichkeit der Isomorphie chemisch so unähnlich gebauter Individuen zu heben sucht durch Verdoppelung und Zerlegung der Formeln; nach ihm sollen betrachtet werden Albit als $Na_2Si_2.Al_2Si_4O_{16}$ und Anorthit als

[1]) Bunsen, Ann. Chem. 89, 98 u. 99 (1854).

$Ca_2Al_2.Al_2Si_4O_{16}$. Diesen Formulierungen schließt sich Tschermak 1869 an. In der neuen Form findet seine Theorie fast allseitigen Anklang. Rammelsberg[1]) prüft und bestätigt 1896 die Richtigkeit von Tschermaks Mischungsgesetz unter kritischer Benutzung der gesamten vorliegenden Analysendaten und formuliert die Endglieder Albit als $Na_2O.Al_2O_3.(SiO_2)_6$ und Anorthit als $CaO.Al_2O_3.(SiO_2)_2$. Seit etwa 1887 verteidigt F. W. Clarke[2]) als Voraussetzungen zur Konstitutionsermittlung der triklinen Feldspäte, wie aller zusammengesetzten Aluminiumsilikate, die Annahmen, sie seien Substitutionsderivate einfacher normaler Salze wie $Al_4(SiO_4)_3$, $Al_4(Si_3O_8)_3$ usw. und in diesen könnten die Säureradikale SiO_4 und Si_3O_8 einander gegenseitig ersetzen. Wir begegnen bei ihm den Formeln:



Hierbei läßt er sich von dem Bestreben leiten, die natürlichen Silikate als möglichst einfache Verbindungen zu betrachten; denn „erstens sind sie sehr stabil, zweitens entstehen dieselben Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen, drittens ist ihre Zahl auf wenige Hunderte beschränkt". Clarke wagt weitere Vereinfachung seiner Formeln nicht, weil einige nur zu teilweiser Tonerdeabtrennung führende Reaktionen die Anwesenheit mehrerer, verschiedenartig gebundener Aluminiumatome im Molekül beweisen sollen. Wir haben bei den analogen Tonerdeoxalsäure-Kombinationen dasselbe Verhalten als Folge der allgemein vorhandenen Neigung dieser komplexen Verbindungen zu molekularen Umformungen kennen gelernt; das Streben der säureärmeren Formen nach Übergang in die stabileren säurereichen, den gebunden bleibenden Ton-

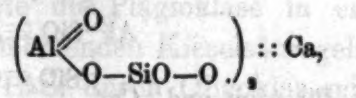
[1]) Jahrb. f. Mineral. 1896, II, S. 165.

[2]) Bull. U. S. Geolog. Survey (1887—1888) 60, u. (1895) Nr. 125.

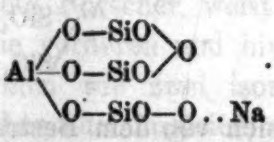
erdeanteil unfällbar festhaltenden Substanzen unter Freiwerden einer ihrer Säure gänzlich verlustiggehenden Tonerdemenge erklärt diese Reaktionen zur Genüge.

Auch Tschermak betrachtet gegenwärtig die Tonerdesilikate als Salze zahlreicher Polykieselsäuren, und versucht diese hypothetischen Säuren aus den Mineralpulvern durch äußerst vorsichtige Zersetzung zu isolieren. Seine Methode der Charakterisierung der so erhältlichen Substanzen als Individuen kritisiert Jordis als nicht einwandfrei.

Die Auffassung der Tonerdesilikate als Derivate der komplexen Tonerdekieselsäuren erfüllt die Clarkesche Forderung nach Einfachheit und ermöglicht klaren Ausdruck der aus den Beobachtungen zu folgernden Beziehungen. Sie erblickt im Anorthit $Al_2Si_2O_8Ca$ das Kalksalz der anhydrischen Tonerdemonokieselsäure vom chemischen Bau



im Albit $AlSi_3O_8Na$ das Natronsalz der anhydrischen Tonerdetrikieselsäure



Die als Voraussetzung der Isomorphie zu fordernde chemische Verwandtschaft der Grenzformen, deren Grenznatur, sowie der Zusammenhang zwischen auskristallisierender Grenzformenmischung und Bildungsbedingung werden klar ersichtlich. Die Annahme hypothetischer labiler Bestandteile in Form von Polykieselsäuren ist überflüssig geworden.

Ähnliche, wenn auch weniger stabile komplexe Metallkieselsäuren, von zweiwertigen Basen (Eisenoxydul und Magnesiumoxyd) ableitbar, liegen offenbar einer zweiten großen Gruppe natürlicher Silikate von analoger Weise des Vorkommens (gleichfalls isomorpher Schichtung) zugrunde, den Augiten und Amphibolen. Und in gleicher Weise wird die Auffassung der Gläser als erstarrte Lösungen von ähnlichen Kalk-, Blei- u. a. Kieselsäure-Alkalisalzen in dem Lösungsmittel Kieselsäure der

Aufhellung auch dieses spröden Gebietes Vorteile bringen. Gläser mit nur einfachem Alkali- oder Kalk- usw. Gehalt bleiben technisch unbrauchbar wegen zu leichter Angreifbarkeit. Erst die Möglichkeit der Bildung der beständigeren Alkalisalze komplexer Metallkieselsäuren gibt der Glasmischung den notwendigen Widerstandsgrad. Hiermit im Einklang stehend haben die Glastechniker[1]) empirisch gefunden, daß ein brauchbares Glas die Metalloxyde im Verhältnis z. B. $(CaO)_1$ zu $(K_2O)_1$ enthalten soll; dann reicht eben aller Metalloxydgehalt zur Bildung des beständigen metallkieselsauren Alkalis restlos aus.

Über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen;

von

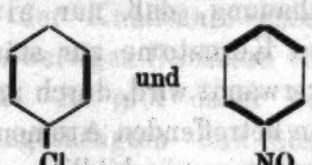
B. Flürscheim.

III. Mitteilung.

Kürzlich veröffentlichte F. Holleman[2]) eine Kritik meiner Benzolsubstitutionstheorie.[3]) Er suchte dabei die zugrunde liegende allgemeine Anschauung sowohl, wie auch deren Anwendung auf einzelne Substitutionsfälle zu widerlegen.

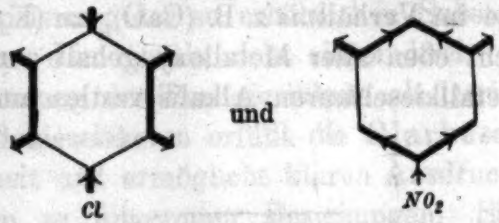
Nun stützt sich Herrn Hollemans Angriff gegen meine Anschauungen auf eine irrtümliche Auffassung und Wiedergabe derselben. Es sei mir daher gestattet, auf Herrn Hollemans Abhandlung näher einzugehen.

Holleman weist an Hand der Formeln



[1]) Stohmann, in Muspratts Chemie, Aufl. IV, S. 1383.
[2]) Dies. Journ. [2] **74**, 157 (1906).
[3]) Dies. Journ. [2] **66**, 321 (1902); **71**, 497 (1905).

nach, daß in den m- und o-Stellen je eine starke und schwache Bindung zusammenkommen, an beiden Orten also gleich viel Affinität für eine Addition zur Verfügung stehen muß. Das leuchtet allerdings ohne weiteres ein; widersprechen muß ich dagegen Herrn Holleman, wenn er obige Schemata als die meinigen bezeichnet. Ich habe vielmehr meinen Gedankengang in folgender Weise graphisch dargestellt:



Der Unterschied zwischen beiden Formulierungen ist sofort ersichtlich und folgt auch aus dem Text meiner ersten diesbezüglichen Abhandlung, den Herr Holleman übrigens richtig zitiert. Die betreffende Stelle lautet wörtlich:[1]) „haftet ein Substituent, z. B. Halogen, stark an einem Benzolkohlenstoffatom, d. h. stärker als Wasserstoff, so kann dieses an die beiden o-C-Atome weniger Affinität abgeben, als wenn es mit Wasserstoff verbunden wäre; die o-Atome werden daher mehr freie Affinität besitzen und mit einem Teile derselben die m-Atome fester binden, welche dadurch weniger Affinität für das p-Atom übrig behalten; letzteres muß demzufolge auch freie Affinität aufweisen. Tritt nun ein neuer Substituent an das Molekül heran, so wird derselbe von den Stellen größter freier Affinität, d. h. von den o-Atomen und dem p-Atom, angezogen werden; ....“

Diese Gesichtspunkte sind in meinem Schema einmal durch Pfeile angedeutet, welche die Richtung zeigen, in welcher sich der Einfluß der Haftfestigkeit des Substituenten fortpflanzt; ebenso ist die Anschauung, daß nur ein Teil der freien Affinität der einzelnen Kernatome zur stärkeren Bindung des benachbarten Atoms verwandt wird, durch nach außen gerichtete Affinitätsstriche an den betreffenden Atomen angedeutet, welche die freibleibende Affinität versinnbildlichen sollen.

Eine eingehende und allgemeine Begründung dieses Gedankengangs ist in der folgenden Abhandlung enthalten, und

[1]) A. a. O. 66, 325.

ich kann mich hier nunmehr darauf beschränken, Herrn Hollemans Einwände spezieller Natur zu besprechen.

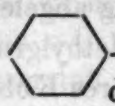
Zunächst soll ich selbst schon hervorgehoben haben, „daß die gesättigte Methylgruppe (und viele ihrer Derivate), welche demnach lose gebunden und m-Derivate geben sollte, trotzdem aber p-Derivate liefert, eine Ausnahme macht.“ Die Stelle, auf welche sich Herr Holleman bezieht, lautet wörtlich:[1]) „die einzige willkürliche Annahme ist somit die, daß Methyl stärker als H hafte. Da sich jedoch in allen anderen Fällen gemäß obigen Ausführungen die gesättigte oder ungesättigte Natur der Substituenten direkt erkennen und ihre Orientierung richtig ableiten läßt, so dürfte es gestattet sein, für das Methylkohlenstoffatom den umgekehrten Schluß zu ziehen, und aus dessen o-p-Orientierung zu folgern, daß es stärker als Wasserstoff am Benzolkern haftet. Dieser Schluß wird auch durch die Beeinflussung, welche das Methylkohlenstoffatom durch Substituenten erfährt, bestätigt.“

Ich habe somit weder von einer Ausnahme gesprochen, noch für die gesättigte Methylgruppe m-Orientierung abgeleitet, sondern nur hervorgehoben, daß man bei der Methylgruppe die Orientierung nicht aus dem Sättigungsgrade ihres Kohlenstoffs direkt ablesen kann. Das hat einen sehr einfachen Grund: während z. B. Stickstoff und Schwefel in Bindung mit Sauerstoff in einer anderen Wertigkeitsstufe auftreten können, als in Bindung mit Wasserstoff, die niederen Valenzstufen, in denen oft direkte Additionsfähigkeit vorliegt, somit als ungesättigt, die höchste (mit häufiger Dissoziationstendenz) als übersättigt bezeichnet werden müssen, so ist keine einzige Kohlenstoffverbindung bekannt, die sich nicht — um in der Sprache der Valenztheorie zu reden — von vierwertigem Kohlenstoff ableiten ließe; kann man doch beim Kohlenoxyd, den Isonitrilen und der Knallsäure ebenso gut vierwertigen Sauerstoff, bezw. fünfwertigen Stickstoff voraussetzen, wie zweiwertigen Kohlenstoff. Es gibt daher beim Kohlenstoff von vornherein keine ungesättigten und übersättigten Wertigkeitsstufen, sondern nur die vierwertige Stufe, die zunächst in den Paraffinen, deren Verhalten entsprechend, dem Sätti-

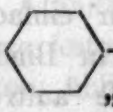
[1]) A. a. O. 71, 499.

gungsgrade sehr nahe kommt; d. h. der Kohlenstoff der Alkylreste nimmt eine Mittelstellung zwischen ungesättigten und übersättigten Atomen ein, er ist weder additionsfähig, noch — von sehr hohen Temperaturen abgesehen — dissoziationsfähig, und man kann somit aus seinem Sättigungsgrade seine Orientierung nicht direkt ablesen, kann daraus also auch nicht, wie Holleman behauptet, eine m-Orientierung folgern und eine Ausnahme konstruieren.

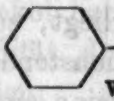
Ersetzt man jedoch ein oder mehrere Wasserstoffatome an einem Kohlenstoffatom eines Alkylrestes durch andere Atome oder Gruppen, die eine verschiedene Affinitätsmenge beanspruchen, so muß das betreffende Kohlenstoffatom aus dem annähernd gesättigten Zustande in einen mehr oder weniger ungesättigten oder übersättigten übergehen, obwohl es im Sinne der Valenztheorie „vierwertig" bleibt; dann kann man infolgedessen die Haftfestigkeit und damit die Orientierung dieses substituierten Alkylkohlenstoffatoms oft direkt aus seinem Sättigungsgrade ableiten, z. B.:



—CH_3 = gesättigtes C-Atom; Orientierung aus dem Sättigungsgrade nicht ableitbar.



—C≡N = übersättigtes C-Atom, weil es mit „dreiwertigem", d. h. ungesättigtem N verbunden ist; daher m-Orientierung.



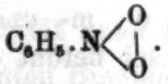
—CH_2.C≡N = ungesättigtes Methylen-C-Atom, weil ein H der Methylgruppe durch den übersättigten Kohlenstoff der CN-Gruppe ersetzt worden ist; daher o-p-Orientierung.

Läßt sich nun auch für das nichtsubstituierte Paraffin-Kohlenstoffatom die Orientierung nicht direkt aus dem Sättigungsgrade folgern, so ergibt sie sich trotzdem aus anderen Gesichtspunkten, wie in der folgenden Abhandlung ausgeführt wird.

Ein weiterer Einwand Hollemans betrifft die Sulfogruppe, bei der man im Zweifel sein könne, ob ihr Schwefelatom gesättigt sei oder nicht, da ja die Überschwefelsäure existiere. Dem gegenüber sei auf eine Bemerkung v. Baeyers

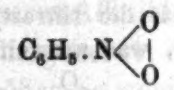
und Villigers[1]) verwiesen, welchen Forschern zufolge man jetzt für Überschwefelsäure ganz allgemein die durch Zusammentritt zweier Schwefelsäurejonen entstehende Peroxydformel annimmt. Danach kommt also auch der Überschwefelsäure nur „sechswertiger" Schwefel zu, und die sechswertige Stufe ist somit die höchste bekannte Valenzstufe des Schwefels.

Auch für die Nitrogruppe ist nach Herrn Holleman die Fünfwertigkeit des Stickstoffs nicht erwiesen, „da Nitrokörper durchaus nicht die Eigenschaften von Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs besitzen." Es sei unbestritten, daß Nitrobenzol andere Eigenschaften besitzt, als salzsaures Anilin; stellt man jedoch mit Holleman das eigentümliche Prinzip auf, daß bei Verbindungen desselben Elementes gleicher Wertigkeit gleiche Eigenschaften entsprechen müssen, und schließt man dann mit Holleman, daß Nitrobenzol wegen seiner Verschiedenheit vom salzsauren Anilin keinen fünfwertigen Stickstoff besitzen könne, so hat man zunächst dem Nitrobenzol dreiwertigen Stickstoff zuzuerkennen, genau nach der Formel



Dann wären aber nach Holleman für Nitrobenzol Anilineigenschaften zu erwarten; und ihm diese zuzuschreiben, wird man schwerlich geneigt sein. Ebenso dürfte nach Holleman die Ameisensäure kein vierwertiges Kohlenstoffatom enthalten, weil ihre Eigenschaften andere sind, als beim Methan.

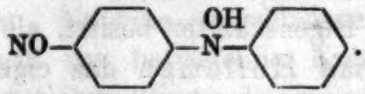
Dieser wohl nicht ernstlich diskutierbaren Auffassung gegenüber genüge es darauf hinzuweisen, daß die Annahme von fünfwertigem Stickstoff in Nitrokörpern eine ganz allgemeine ist; so müßte nach Bamberger[2]) die Verbindung mit dreiwertigem Stickstoff:



[1]) v. Baeyer u. Villiger, Ber. 34, 853 (1901); vgl. auch Kempf, ebenda 38, 3966 (1905).

[2]) Bamberger, Ber. 33, 117 (1900).

ein Isomeres des Nitrobenzols sein.[1]) Im übrigen gibt gerade die Nitrogruppe einen schönen Beleg für meine Theorie ab. Sie hat nämlich mit der Nitrosogruppe sowohl die Negativität, wie die doppelte Bindung am Kern gemein, und es müßten daher im Sinne bisheriger Anschauungen und ganz besonders im Sinne der Thieleschen Theorie beide Gruppen gleichartig orientieren. Tatsächlich wird aber Nitrobenzol stets in m-substituiert, Nitrosobenzol dagegen in p-; denn Bamberger fand, daß dasselbe in konzentrierter Schwefelsäure quantitativ ein zweites Molekül in p- addiert, unter Übergang in



Dies ist nun nach meiner Theorie zu erwarten: der fünfwertige Stickstoff orientiert nach m-, der dreiwertige nach o-, p-.

Ich glaube nun genügend dargetan zu haben, daß Herrn Hollemans Kritik meiner Anschauungen — und zwar sowohl des Prinzipes, wie der einzelnen Anwendungen derselben — nicht auf Tatsachen fußt. Beipflichten möchte ich hingegen Herrn Holleman, wenn er seiner quantitativen Methode zur Trennung von o-, m- und p-Isomeren große Bedeutung beimißt; jedoch sei betont — und das scheint auch Herrn Holleman klar zu sein —, daß derartige rein empirische Methoden nur Material zur Prüfung allgemeiner Theorien beizubringen vermögen; ersetzen können sie dieselben nicht.

Neuerdings ist eine recht interessante und ausführliche Veröffentlichung von J. Obermiller „der Benzolkern, seine Reaktionsfähigkeit und die Valenzstärke seiner Substituenten und des Kohlenstoffs“ erschienen.[2]) In dieser Arbeit zählt Obermiller meine Theorie unter die „recht unzureichenden“[3])

---

[1]) Vgl. auch die Fähigkeit der Nitrostyrole, Alkohol, alkoholisches Kali usw. in 1:4 zu addieren, was unzweifelhaft auf die Formulierung

hinweist.

[2]) Dies. Journ. [2] 75, 1 (1907).

[3]) Ebenda, S. 2.

und bemerkt er außerdem:[1]) „B. Flürscheim (a. a. O.) hat schon versucht, auf Grund ähnlicher Überlegungen, wie sie den folgenden Zeilen zu Grunde liegen, Substitutionsregelmäßigkeiten zu erklären und abzuleiten. Es gelingt ihm jedoch meines Erachtens nicht, diese Erscheinungen ausreichend zu erklären."

Obermiller zeigt nun zwar nicht, warum und wo meine Theorie versagen soll; die von ihm angeführten Belege für seine eigenen, in vielen Punkten abweichenden Anschauungen sollen jedoch wohl gleichzeitig den Beweis für das angeführte Urteil erbringen, und es sei mir daher gestattet, umgekehrt meine eigene Theorie zu stützen, indem ich zu zeigen versuche, daß Obermillers entgegengesetzte Anschauungen den Tatsachen nicht gerecht werden.

Obermillers Theorie, kurz wiedergegeben, lautet:

1. Die Gesamtaffinität ist bei den einzelnen Elementen verschieden, steht nicht im Verhältnis der Wertigkeit und kann durch verschiedene Atome verschieden stark beansprucht werden.

2. Ein Teil der Affinität kann bei Bindungen frei bleiben.

3. Zu einer bestimmten Bindung ist eine konstante Affinitätsmenge nötig, die den verschiedenen Atomen gegenüber verschieden groß ist und nicht davon abhängt, in welcher Weise andere Valenzen der betreffenden Atome beansprucht sind.

4. Die gegenseitige Anziehung der Affinitäten ist eine spezielle Form der Massenanziehung

$$\left(\frac{m \times m_1}{r^2}\right);$$

die in der Bindung sich betätigende Kraft resultiert aus den Produkten der beiderseits gelieferten Affinitäten.

5. Aus 3. und 4. folgt: je schwächer sich eine Valenz betätigen kann, um so stärkeren Affinitätszuschuß bedarf sie seitens der anderen Valenz und umgekehrt; oder das „Valenzbedürfnis" eines Atoms ist um so größer, je weniger Affinität seiner eigenen Valenz zur Verfügung steht.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 75, S. 3, Anmerkung.

6. Alle Atome und Gruppen haben ein stärkeres Valenzbedürfnis als Wasserstoff und ordnen sich dem Valenzbedürfnis nach folgendermaßen:

$$N^{III} > C^{IV} > NO_2 > SO_3H > OH > NH_2 > Cl(Br) > CH_3 > H.$$

Satz 1 rührt von Claus[1]) her, Satz 2 von Armstrong[2]) und beide sind später von Werner und von mir übernommen worden. Die Sätze 3, 4 und 5 sind dagegen der Kernpunkt der neuen Auffassung von Obermiller. Er leitet die Substitutionsgesetze beim Benzol daraus, kurz zusammengefaßt, folgendermaßen ab:

Wird in der zentrischen Benzolformel ein Wasserstoff durch einen Substituenten mit höherem Valenzbedürfnis substituiert, so muß in dem symmetrischen Gebilde des Benzolrings eine Kräfteverschiebung eintreten, um dem Substituenten eine stärkere Valenz zur Verfügung stellen zu können, als es vorher dem Wasserstoff gegenüber nötig war. Das betreffende Kohlenstoffatom wird seine drei nach o und p gerichteten Valenzen etwas abschwächen müssen; die o- und p-Atome müssen diesen Valenzverlust ausgleichen, indem sie sich selbst stärker an der geschwächten Bindung beteiligen, und dies können sie am besten betätigen, ohne die symmetrische Verteilung der Kräfte wesentlich zu stören, indem sie in erster Linie ihre Wasserstoffvalenz schwächen. Dadurch wird der Wasserstoff etwas gelockert und zwar am stärksten in o- und p-Stellung. Diese o-p-Wasserstoffatome treten dann am leichtesten in Reaktion. Wenn trotzdem manchmal m-Orientierung eintritt, so beruht dies auf sterischer Hinderung seitens des ersten Substituenten.

Dies in Kürze die Grundzüge der Obermillerschen Anschauungen.

Daß die gleichmäßige Verteilung der Affinität im Benzol durch Substitution gestört wird, ist eine direkte Folgerung aus der grundlegenden Theorie von Claus[3]), eine Folgerung, die zuerst von Armstrong[4]), dann von Werner in seinen hervorragenden „Beiträgen zur Theorie der Affinität und Valenz“[5])

---

[1]) Ber. 14, 432 (1881).
[2]) Journ. Chem. Soc. 51, 258 u. 583 (1887).
[3]) A. a. O. [4]) A. a. O.
[5]) Zürich 1891.

deutlich formuliert wurde, während ich selbst darauf meine Benzolsubstitutionslehre aufgebaut habe. Von da an wird jedoch der Obermillersche Gedankengang dem meinigen direkt entgegengesetzt. Ich teile die allgemeine Anschauung, daß sich zwei Atome bei ihrer gegenseitigen Bindung mit gleichen Affinitätsmengen beteiligen müssen, während, wie erwähnt, Obermiller zwei Atome zu ihrer Bindung im allgemeinen verschiedene Affinitätsmengen beisteuern läßt. Ich kann nun, wenn ich weiß, daß ein Substituent mehr Affinität zur Verfügung hat und somit auch beansprucht, als ein Wasserstoffatom, ableiten, daß das substituierte Kernatom nunmehr für die o-Atome weniger Affinität übrig behält und denselben auch weniger Affinität entzieht, als im unsubstituierten Kern; daß die o-Atome somit mehr freie Affinität übrig haben und mit einem Teile derselben die m-Atome stärker binden müssen als vorher; daß die m-Atome daher weniger freie Affinität übrig behalten und die p-Atome schwächer binden, welche ihrerseits mehr freie Affinität erhalten; daß somit die Substitution eindeutig in o und p stattfinden muß, nämlich an den Orten größter freier Affinität. Ebenso kann ich für einen Substituenten, der weniger Affinität beansprucht, als ein Wasserstoffatom, eindeutig Orientierung nach m ableiten.

Nun ergibt sich zwar auch nach Obermiller o-p-Substitution für Substituenten mit größerem „Valenzbedürfnis“ als Wasssrstoff; seine diesbezügliche Ableitung ist jedoch nicht folgerichtig.

Nehmen wir an, es befinde sich am Benzolkern ein Substituent, dessen „Valenzbedürfnis“ um den Betrag m größer sei, als dasjenige des Wasserstoffs im Benzol. Nehmen wir ferner mit Obermiller die zentrische Formel mit diagonaler Deutung (Claus) an. Dann kann das Kernatom 1, welches den Substituenten trägt, an die Atome 2 und 6 und das Atom 4 zusammen nur noch einen Affinitätsbetrag abgeben, der um m kleiner ist als im Benzol. Nun soll nach Obermiller die Verteilung der Affinität eine möglichst symmetrische bleiben; das ist der Fall, wenn alle Kernkohlenstoffbindungen untereinander gleich stark sind, ebenso alle zentrischen Bindungen. Letztere sind jedoch nach Obermiller — wie ja übrigens auch allgemein angenommen wird — keine eigentlichen Bindungen,

sondern nur ein Ausgleich restlicher Affinität. Sie erhalten nach Obermiller schon im Benzol nicht den für eine Kohlenstoffbindung nötigen Affinitätsbetrag, sondern nur was übrig bleibt, während die Wasserstoffatome voll abgesättigt werden.

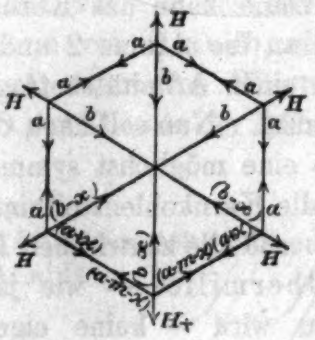
Was nun für das Benzol gilt, muß auch für das substituierte Benzol gelten: die Wasserstoffatome müssen gegenüber diesem zentralen Ausgleich restlicher Affinität bevorzugt sein, d. h. zunächst werden Kernkohlenstoff- und Wasserstoffatome sowie der Substituent gesättigt, und was noch an Affinität übrig bleibt, sucht sich zentral möglichst symmetrisch auszugleichen.

Dies ist nun leicht zu erreichen; da der Substituent — obiger Annahme zufolge — den Betrag m mehr beansprucht als ein Wasserstoffatom, so muß das substituierte Kernatom 1 den Atomen 2, 6 und 4 zusammen den Betrag m vorenthalten; daher müssen — immer im Sinn der Obermillerschen Theorie — die Atome 2 und 6 an 1 jedes den Betrag x mehr abgeben, um welchen Betrag die Bindungen 2,5 und 6,3 geschwächt werden.

Die Stärke einer Kernkohlenstoffbindung im unsubstituierten Benzol sei nun a^2, diejenige einer zentrisch-diagonalen Bindung b^2, so ist nur nötig, um einen völlig symmetrischen Ausgleich mit unverändert starken Kernbindungen und geschwächten, jedoch untereinander gleichen diagonalen Bindungen zu erzielen, daß die Affinitätsbeträge nach folgender Gleichung verteilt werden:

$$a^2 = (a + x)\left(a - \frac{m - x}{2}\right);$$

gemäß dem Schema:



Die Stärke aller Kernbindungen bleibt dann $= a^2$; der Wasserstoff wird nach wie vor in o-, m- und p- gleich abgesättigt, und die Stärke sämtlicher zentrischen Bindungen fällt von b^2 auf $b\,(b - x)$; der Abstand r der Kernatome bleibt bei symmetrischer Verteilung natürlich untereinander der gleiche.

Mit anderen Worten: man kann bei folgerichtiger Anwendung von Obermillers Prinzip überhaupt nicht voraussehen, wo Substitution einzutreten hat, indem alle Kohlenstoff- und Wasserstoffatome gleich begünstigt bleiben und, soweit Bindungsverhältnisse in Betracht kommen, ebenso begünstigt wie im unsubstituierten Benzol.

Man könnte nun vielleicht einwenden, die zentrische Bindung habe im Benzol bereits die untere Grenze der für ihre Beständigkeit nötigen Affinitätsmenge erreicht, könne daher nicht weiter geschwächt werden, und weitere Affinitätsbeträge müßten daher auf Kosten der Wasserstoffatome geliefert werden.

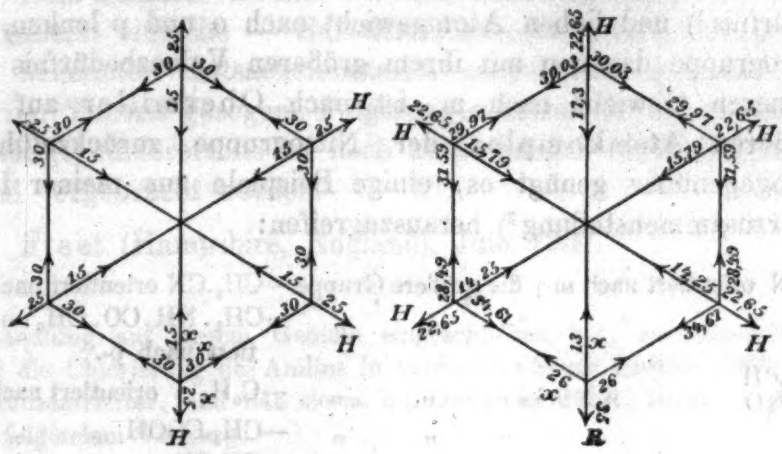
Ganz abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit, welche in der Annahme einer unteren Stabilitätsgrenze für einen intramolekularen Ausgleich restlicher Affinität läge, würde man damit nicht weiter kommen. Es sei für den Augenblick vorausgesetzt, daß auch im substituierten Benzol die Bindungsstärke b^2 für die zentrisch-diagonalen Bindungen erhalten bliebe. Dann müßten im vorliegenden Substitutionsderivate allerdings nach Obermiller nicht nur die Ortho-, sondern auch das Para-Kohlenstoffatom für das substituierte Kernatom einen Affinitätszuschuß auf Kosten andrer Atome beschaffen. Bedingung bleibt, nach Obermiller, auch wieder eine möglichst symmetrische Verteilung der Affinität. Eine solche wird nun nicht erreicht, wenn dieser Affinitätszuschuß auf Kosten der o- und p-Wasserstoffatome allein gewonnen, sondern wenn die Bindung aller Wasserstoffatome gleichmäßig geschwächt wird. Auch dies ist nicht leicht zu erzielen, sondern sogar — wiederum im Sinne der Obermillerschen Auffassung — eine logische Notwendigkeit. Die o-Atome müssen ja nach Obermiller die Hauptmenge des Affinitätszuschusses liefern; sie können das tun, indem einerseits die Bindung der Wasserstoffatome etwas

geschwächt wird, daneben aber auch die Kernbindung mit dem benachbarten und die Diagonalbindung mit dem gegenüberliegenden m-Atom. Beide m-Atome müssen dann, da ja die Stärke der Kernbindungen sowohl, wie der Diagonalbindungen unverändert bleiben soll, einen Affinitätszuschuß liefern, wiederum teilweise auf Kosten ihrer Wasserstoffatome. Ebenso muß das p-Atom seinem diametral gegenüberliegenden (dem substituierten) Atom auf Kosten des Wasserstoffs Affinitätszuschuß abgeben und den m-Atomen genau so viel Affinität zur Verfügung stellen, daß die m-p-Bindungen die Stärke a^2 bewahren. Symmetrische Verteilung der Affinität, d. h. Gleichgewicht, wird nun eintreten, wenn alle Kernbindungen $= a^2$, alle Diagonalbindungen $= b^2$ und alle Wasserstoffbindungen gleich geschwächt, also untereinander gleich sind. Ein Zahlenbeispiel möge zeigen, daß dies möglich ist.

Die Affinität des Kohlenstoffs betrage 100 Einheiten; im Sinne Obermillers beansprucht dann im Benzol ein Wasserstoffatom $^1/_4 = 25$ Einheiten, eine Kernbindung mehr, z. B. 30 Einheiten und die zentral-diagonale Bindung den Rest $= 15$.

Nun werde ein Wasserstoffatom durch einen Substituenten ersetzt, der 10 Einheiten mehr (Affinitätszuschuß) bedarf, also im ganzen 35 Einheiten. Das substituierte Kernatom muß diese 10 Einheiten der Bindung mit den o- und p-Atomen entziehen; da die Kernbindungen doppelt so stark angenommen wurden wie die diagonalen, so möge einer Kernbindung nun auch doppelt so viel entzogen werden, wie der diagonalen; auf die 1,2 und 1,6-Bindungen entfallen dann noch je 26 Einheiten des Atoms 1, auf die 1,4-Bindung 13 Einheiten. Damit die Stärke $a^2 = 30 \times 30$ und $b^2 = 15 \times 15$ der Kern- und Diagonalbindungen erhalten bleibe, haben die Atome 2, 6 und 4 durch Affinitätszuschuß an das Atom 1 je 34,61 bezw. 17,3 Einheiten zu liefern. Von diesem Affinitätszuschuß von 4,61 Einheiten der Atome 2 und 6 mögen 2,35 dem Wasserstoff und der Rest wieder zu $^1/_3$ der Diagonal- (2,5 und 6,3), zu $^2/_3$ der Kernbindung (2,3 und 6,5) entzogen werden. Ebenso mögen die m- und p-Wasserstoffatome an ihrer Bindungsstärke den Betrag 2,35 einbüßen. Wir erhalten dann für Benzol und für das Substitutionsderivat folgende Bilder:

Benzol: Monosubstitutionsderivat:



In diesem Beispiel ist der Modus der Verteilung der Affinität auf die verschiedenen Bindungen, soweit die mit x bezeichneten Zahlen in Betracht kommen, natürlich willkürlich gewählt. Man kann sich jedoch leicht vergewissern, daß beliebige andere Zahlen an Stelle der letzteren innerhalb der Obermillerschen Voraussetzungen das gleiche Resultat zu erzielen gestatten, nämlich einen Gleichgewichtszustand mit allen Kernbindungen $= a^2$, allen Diagonalbindungen $= b^2$ und gleichmäßiger Lockerung aller Wasserstoffatome. Es ist hierzu nur nötig, die Bindungsstärke der Wasserstoffatome in o, m und p zum Substituenten (oben = 22,65) entsprechend zu berechnen. Die Substitution ist daher an allen Stellen, o, m und p, soweit Affinitätsverhältnisse in Betracht kommen, gleich begünstigt, und Obermillers Ableitung einer o-p-Orientierung ist unhaltbar.

Aber selbst wenn dieser Teil von Obermillers Ableitungen unanfechtbar wäre, müßten dieselben trotzdem versagen.

Nach Obermiller haben nämlich alle Substituenten ein größeres „Valenzbedürfnis“ als Wasserstoff und müßten daher im Sinne seiner Theorie alle nach o und p orientieren. Wenn nun trotzdem einige Substituenten mit besonders großem „Valenzbedürfnis“ [1]), wie NO_2, nach m orientieren, so soll dies der Gruppengröße der betreffenden Substituenten zuzuschreiben sein, welche die o- und p-Stellen sterisch behindere.

---

[1]) A. a. O., Seite 18.

Daß nun z. B. Brom und Jod mit ihrem geringen Valenzbedürfnis[1]) und hohen Atomgewicht nach o und p lenken, die Nitrogruppe dagegen mit ihrem größeren Valenzbedürfnis und kleineren Gewicht nach m, ist nach Obermiller auf den größeren Atomkomplex der Nitrogruppe zurückzuführen. Demgegenüber genügt es, einige Beispiele aus meiner Literaturzusammenstellung[2]) herauszugreifen:

—CN	orientiert	nach	m-;	die	größere	Gruppe	—CH_2.CN	orientiert	nach p-.
				„	„	„	—CH_2.NH.CO.CH_3	orientiert	nach p-.
—C$\langle^{H}_{O}$	„	„	„;	„	„	„	—C_6H_5	orientiert	nach p-.
				„	„	„	—CH_2.COOH	„	„ „
				„	„	„	—CH_2OR	„	„ „
—CFl_3	„	„	„;	„	„	„	—$(C_6H_5)_2$$\langle^{H}$	„	„ „

Durch sterische Hinderung ist also die m-Orientierung in keinem Falle zu erklären.

Obermillers Ausführungen über den Ersatz von Substituenten durch andere, über Substitutionen in polycyclischen und heterocyclischen Verbindungen, über den Einfluß der Substituenten auf die Stärke von Säuren usw. stehen auch durchweg in Widerspruch mit zahlreichen Erfahrungstatsachen; nachdem ich jedoch dargetan habe, daß Obermillers Grundanschauung unhaltbar ist, erübrigt es sich wohl, auf die erwähnten Folgerungen und Erweiterungen näher einzugehen.[3])

---

[1]) A. a. O., Seite 18.

[2]) Dies. Journ. [2] 66, 324 (1902).

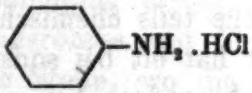
[3]) Nur zwei Punkte seien kurz erwähnt: die Hexaphenyläthanformel des Triphenylmethyls rührt nicht von Hantzsch her, sondern von Tschitschibabin; sie wurde dann von mir, später auch von Hantzsch verteidigt; Hantzsch hat allerdings unterlassen, auf Tschitschibabins Priorität hinzuweisen.

Die Erklärung, welche Obermiller (Seite 2 und 3) für die Substitution beim Anilin und seinen Derivaten gibt, rührt von mir her (dies. Journ. [2] 66, 326); insbesondere gilt dies für die Annahme, daß die Chlorierung usw. des Anilins in verdünnter Säure deswegen in o-p-Stellung erfolge, weil die Ionen anders orientieren sollen, als der in konzentriert saurer Lösung vorhandene fünfwertige Stickstoff. Ich benutze diese Gelegenheit, um die letzterwähnte Ansicht, die sich in meine erste

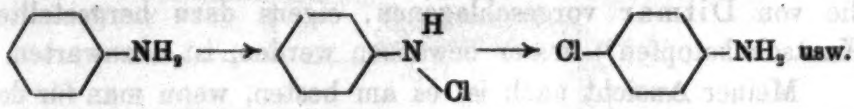
Zum Schlusse möchte ich noch betonen, daß meine eigene — äußerst einfache — Substitutionstheorie dem gesamten bisher bekannten Tatsachenmaterial ausnahmslos gerecht wird; aus der Theorie gezogene Folgerungen haben sich experimentell bestätigt; andererseits ist noch kein einziger stichhaltiger Einwand vorgebracht worden.

Fleet (Hampshire, England), Juni 1907.

Abhandlung auf diesem Gebiete eingeschlichen hat, zurückzunehmen. Daß die Chlorierung des Anilins in verdünnter Säure leichter erfolgt, als in konzentrierter, und daß sie zu o-p-Derivaten führt, beruht vielmehr auf folgendem Vorgang:



zerfällt in wäßriger oder verdünnt saurer Lösung partiell in Anilin und Säure, und zwar um so mehr, je weniger freie Säure vorhanden ist. Dann reagiert die entstandene Base bekanntlich folgendermaßen:



In konzentrierter Schwefelsäure ist fast keine freie Base vorhanden, weshalb die Chlorierung nahezu unterbleibt.

Quecksilberverschluß statt Kork oder Kautschuk bei der organischen Analyse;

von

J. Marek.

Die zum Verbinden des Wasserabsorptionsapparates mit dem Verbrennungsrohre gebräuchlichen Kork- oder Kautschukstopfen (Kautschukschlauch) sind bekanntlich mit einigen Mängeln behaftet, welche teils chemischer, teils physikalischer Natur sind. Hierunter hat oft bei sonst korrekter Ausführung der Verbrennung die besonders bei unbekannten und hochmolekularen Verbindungen so sehr erwünschte Genauigkeit der Wasserstoff- und Kohlenstoffbestimmung zu leiden. Ob sich die von Ditmar vorgeschlagenen, eigens dazu hergestellten Kautschukstopfen[1]) besser bewähren werden, ist abzuwarten.

Meiner Ansicht nach ist es am besten, wenn man für den obigen Zweck die Verwendung von Kork und Kautschuk ganz ausschließt. Als Ersatz dafür empfiehlt sich ein Quecksilberverschluß. Es würde aber sehr schwer fallen, aus dem schwer schmelzbaren Glase der Verbrennungsröhre einen angeschmolzenen Quecksilberverschlußteil herzustellen. Man fertigt sich daher einen solchen aus dem gewöhnlichen Glase und befestigt ihn dann mittels einer solchen Abdichtung, welche luftdicht schließt, einer Hitze von etwa 300° vollkommen widersteht und sehr dauerhaft ist. Ein solches Abdichtungsmittel ist Asbest, welcher mit geschmolzenem Silberchlorid überzogen wird.

Zu diesem Zwecke zieht man das Verbrennungsrohr zu einer etwa 4—5 cm langen, nicht zu engen offenen Spitze aus, umwickelt das Ende derselben mit so viel Asbestwolle oder Asbestpapier, daß sie in der mit dem Quecksilberverschlußteil versehenen und mit Tressensilber[2]) fast vollgefüllten Knieröhre *a*, Fig. 1, festsitzt. Sodann wird die abgedichtete Stelle

---

[1]) Gummi-Ztg. 20, 465; durch Chem. Centralbl. 1906, I, 1287.

[2]) Erhältlich bei Franz Hugershoff-Leipzig.

der Röhre an einer nicht zu kleinen Flamme vorsichtig erhitzt und die Verbrennungsröhre so nach oben gerichtet, daß man auf den Asbest nach und nach die nötige Menge von Silberchlorid bringen kann. Dieses schmilzt man mittels des Lötrohres so zusammen, daß die ganze äußere Fläche der Asbestdichtung mit geschmolzenem Silberchlorid bedeckt ist. Zuletzt erhitzt man dieses noch mit der leuchtenden Flamme des Brenners bis zum gleichmäßigen Schmelzfluß und läßt erkalten. Sollte die gekittete Stelle noch nicht luftdicht sein, so wird die Röhre schwach evakuiert und gleichzeitig das Silberchlorid bis zum Schmelzen erhitzt, wodurch dasselbe tiefer in den Asbest eindringt. In dieser Weise wird eine tadellose luftdichte Abdichtung erzielt. Man stopft nun die Spitze des Verbrennungsrohres mit Tressensilber voll, und zwar bis etwas über die Stelle, wo die Verjüngung derselben beginnt.

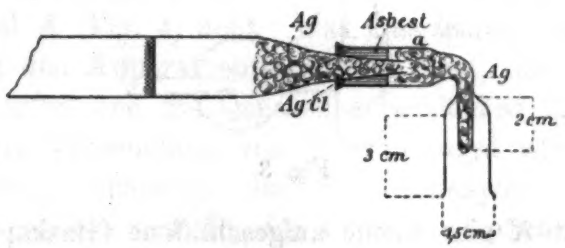


Fig. 1.

Das Tressensilber hat den Zweck, während der Analyse die Wärme gut weiter zu leiten, um auf diese Weise das sich sonst dort ansammelnde Wasser zu verdampfen. Will man aber bei wasserstoffreichen Substanzen sicher gehen, daß alles Wasser aus der Spritze der Verbrennungsröhre und der angesetzten Knieröhre entfernt ist, so kann man unter diese eine Asbestdrahtnetzrinne legen und darunter eine kleine Flamme stellen. Die Erwärmung wird die Abdichtung nicht schädlich beeinflussen.

Statt sich das erwähnte Knierohr anzufertigen, kann man einfacher die Spitze des Verbrennungsrohres auf bekannte Weise rechtwinkelig biegen und an diese das für den Quecksilberverschluß nötige Röhrchen *b* (Fig. 2) mittels Asbests und Silberchlorids befestigen. In diesem Falle muß man aber den

Asbestpfropfen an den beiden freiliegenden Seiten mit Silberchlorid überziehen.

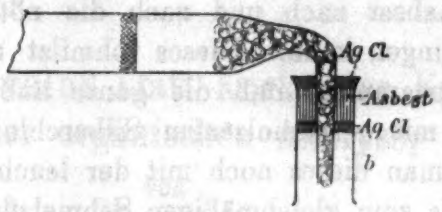


Fig. 2.

Um das auf die eine oder andere Art hergestellte Verbrennungsrohr mittels Quecksilbers mit dem Wasserabsorptionsapparate verbinden zu können, muß man auch das Ansatzrohr dieses Apparates in der aus der Fig. 3 ersichtlichen Weise etwas abändern.

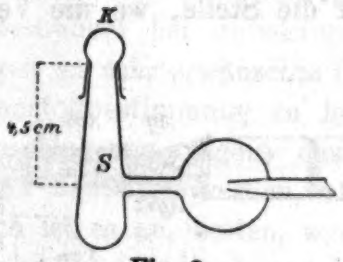


Fig. 3.

Hier ist *K* eine kleine aufgeschliffene Glaskappe, welche bei der Wägung des Absorptionsapparates verwendet wird.

Soll die Verbindung zwischen dem Verbrennungsrohre und dem Wasserabsorptionsapparate hergestellt werden, so befestigt man auf das konische Röhrchen *S* (Fig. 3 u. 4) mittels eines Korkes (welcher — wie leicht ersichtlich — die Genauigkeit der Resultate nicht beeinflussen kann) ein etwa 2,5 cm breites und etwa 5 cm langes Glasrohr *R* (Fig. 4), führt nachher die Spitze des Verbrennungsrohres so weit als

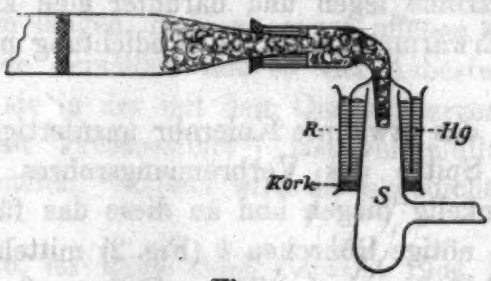


Fig. 4.

möglich in das Röhrchen *S* ein und gießt in den Mantel *R* die nötige Menge trockenen und reinen Quecksilbers.

Man könnte zwar das Glasrohr *R* an das Röhrchen *S* anschmelzen; dies ist aber nicht zu empfehlen, da sich in diesem Falle — abgesehen davon, daß man dadurch das Gewicht des Apparates erhöhen würde — der Apparat von dem anhaftenden Quecksilber ziemlich umständlich reinigen lassen würde.

Den Wasserabsorptionsapparat muß man auf eine zweckmäßige Art stützen, damit er durch das Gewicht des Quecksilbers nicht schief zu hängen kommt, anderseits muß man aber entsprechend dafür sorgen, daß sich das Verbrennungsrohr (als Folge der Wirkung des Auftriebes im Quecksilber) nicht event. nach oben biegen kann.

Nach beendeter Verbrennung wird zuerst der Kohlensäureabsorptionsapparat und dann der Wasserabsorptionsapparat entfernt, indem man den Verbrennungsrohransatz aus dem Mantel *R* (Fig. 4) hebt. Das Quecksilber entfernt man, indem man den Apparat entsprechend neigt, oder indem man den Kork lüftet und das Quecksilber ausfließen läßt.

Bei der Verwendung von Bleisuperoxyd zur Absorption der Halogene, Schwefel- und Stickstoffoxyde benutzt man (wenn man es nicht vorzieht, das Verbrennungsrohr unmittelbar mit dem Bleisuperoxyde zu beschicken) eine entsprechend weitere und längere Knieröhre, welche so mit Bleisuperoxyd beschickt wird, daß dieses von beiden Seiten mit Tressensilber begrenzt ist. Diese Röhre wird dann auf die erwähnte Weise mit dem Verbrennungsrohre verbunden (Fig. 5).

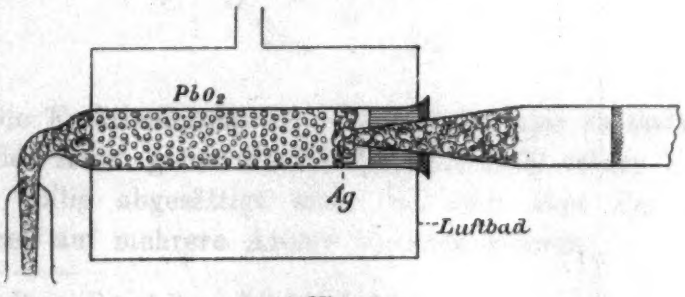


Fig. 5.

Muß man aus irgend einem Grunde die Verbrennungsröhre von der Knieröhre trennen, so braucht man die abge-

dichtete Stelle nur genügend zu erhitzen, bis das Silberchlorid geschmolzen und größtenteils abgetropft ist. Die Spitze des Verbrennungsrohres kann dann aus dem Knierohre herausgezogen werden.

Dieser Quecksilberverschluß ist ein relativ bequemes Verbindungsmittel, welches stets tadellos schließt und die Zusammenstellung der Apparate bei weitem nicht so starr macht, wie die Kork- oder Kautschukstopfenverbindung, wenngleich sich jene erst bei solchen Verfahren recht praktisch und bequem erweist, welche erlauben, in einer und derselben Röhre eine ziemlich große Anzahl von Verbrennungen auszuführen.

Agram, Juni 1907.

Über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen;

von

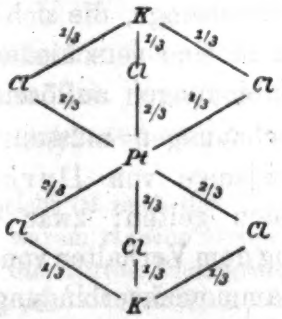
B. Flürscheim.

IV. Mitteilung.

Mit der Wirkungsweise der chemischen Affinität befassen sich im wesentlichen fünf verschiedene Anschauungen:

1. Die Theorie der strikten Valenzeinheiten in der Form, die ihr van't Hoff und Wislicenus gegeben haben.

2. Die Anschauung von Durham[1]) und von Schützenberger.[2]) Dieselbe setzt gleichfalls durchweg gleich große, gesonderte Valenzeinheiten voraus, die stets völlig abgesättigt sind. Im Gegensatz zur engeren Valenztheorie wird jedoch die Teilbarkeit der einzelnen Valenzen angenommen und damit eine Erklärung für Molekularverbindungen gegeben. Kaliumplatinchlorid wird z. B. folgendermaßen formuliert:



Die Fraktionierung der Valenzen ist also so gedacht, daß für jedes Atom genau die traditionelle Zahl seiner Valenzeinheiten völlig abgesättigt wird, daß sich aber die einzelnen Valenzen auf mehrere Atome verteilen können.

---

[1]) Proc. Royal Soc., Edinburgh 1881.

[2]) Revue générale des Sciences 3, 393 (1892). Traité de Chimie générale, Bd. VII. Herr Dr. Marie in Paris hat mich freundlichst auf diese interessanten, nahezu in Vergessenheit geratenen Veröffentlichungen aufmerksam gemacht.

3. Die Theorie der Residualaffinität von Armstrong.[1])

Armstrong zufolge weisen manche Atome, trotzdem sie normale Valenzbindungen eingegangen sind, noch restliche Affinität auf, welche zu Reaktionen, speziell zu primärer Anlagerung von Substituenten, Anlaß geben kann. Armstrong hat aus der Residualaffinitätstheorie seine bekannte zentrische Formel abgeleitet, im übrigen aber keine klaren und haltbaren Schlüsse gezogen.

Ein Spezialfall der Residualaffinitätstheorie sind die „Nebenvalenzen", welche Werner mit so großem Erfolg zur Deutung anorganischer Komplexe herangezogen hat.

4. Die Theorie der Partialvalenzen von Thiele.

Dieser Forscher steht auch noch auf dem Boden der Theorie der gleich großen Einzelvalenzen; bei „doppelten" Bindungen kann jedoch nach Thiele eine Valenzeinheit in Fraktionen zerfallen, wovon ein Teil abgesättigt wird, der Rest frei bleibt.

5. Die Affinitätstheorie von Claus.

Im Gegensatz zu den erwähnten Anschauungen nimmt Claus keine einzelnen, präexistierenden und gleich großen Valenzeinheiten an, sondern einfach eine für jedes Atom verschiedene Gesamtaffinitätsmenge, die sich je nach der Zahl und Art der Substituenten in eine verschiedene Anzahl und in verschieden starke Einzelbindungen auflösen kann.

Von obigen Anschauungen müssen nunmehr die strikte Valenztheorie und diejenige von Durham und Schützenberger als überwunden gelten; zwar wird die Schützenbergersche Auffassung dem Verhalten von Molekulverbindungen, wie Hydraten, Metallammoniakverbindungen und Doppelsalzen, ebenso gerecht, wie Werners räumliche Deutung; aber anderseits würde sie ebenso wie die engere Valenztheorie zahllose Reaktionen und Eigenschaften chemischer Stoffe unerklärt lassen, manche sogar ausschließen: es sei z. B. nur auf die Addition bei konjugierten Doppelbindungen verwiesen.

Die Thielesche Partialvalenztheorie beherrscht bereits, soweit sie auf der Armstrongschen Theorie fußt, d. h. rest-

[1]) Journ. Chem. Soc. 51, 258 u. 583 (1887).

liche Affinität zuläßt, ein wesentlich größeres Feld von Erscheinungen. Auch sie versagt jedoch, wo sie eine völlige Absättigung von Valenzen oder Partialvalenzen voraussetzt; ferner wenn sie die Äthylenbindung und die Sauerstoff-Doppelbindung dem gleichen Schema einordnet. So vermag sie weder die Additionsfähigkeit mancher mittleren Kohlenstoffatome bei benachbarten Doppelbindungen zu erklären, noch die Substitutionsgesetze beim Benzol.[1])

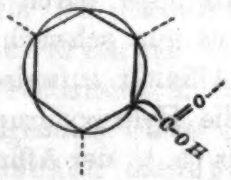
Die Auffassung von Claus dagegen eignet sich, weil sie umfassend, natürlich und voraussetzungslos ist, vorzüglich als Grundlage für eine mechanische Theorie chemischer Reaktionen. Claus selbst hat keine weiteren bestimmten Schlüsse aus seiner Grundanschauung abgeleitet, dagegen bereits allgemein bemerkt, daß sich die verschieden großen Bindestärken auf entfernte Stellen des Moleküls übertragen und die Funktionen der einzelnen Teile desselben beeinflussen können. Werner hat jedoch auf der Clausschen Theorie im wesentlichen folgende drei weiteren Sätze aufgebaut:

1. Wenn zwei Atome miteinander verbunden sind, so können von den radial vom Schwerpunkt nach der Oberfläche gerichteten Affinitätskräften nur diejenigen Komponenten zur Absättigung gelangen, welche in die Verbindungsachse der beiden Schwerpunkte fallen.

2. Die Substituenten suchen sich über die Oberfläche des substituierten Atoms in der Weise zu verteilen, daß sie diese Oberfläche am vollkommensten ausnutzen können. Aus diesem

---

[1]) In letzterer Hinsicht ist nach der Thieleschen Theorie namentlich nicht verständlich, warum manche Doppelbindungen am Kern nach meta orientieren, wie die Nitro-, Sulfogruppe usw., andere dagegen nach para und ortho, wie —CH=CH.R, —N=N—, —N=O. Nach Thiele müßten gemäß dem Schema:



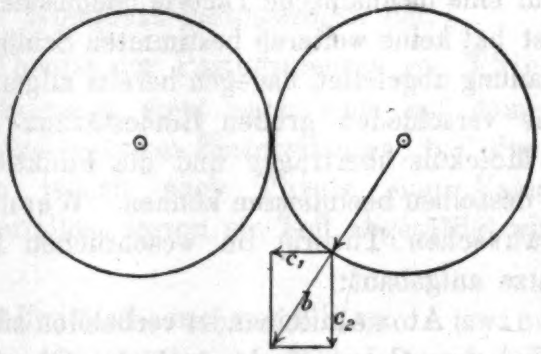
stets die o- und p-Stellungen die reaktionsfähigsten sein, indem dort zunächst die Partialvalenz, dann unter Substitution die ganze Valenz vom eintretenden Substituenten beansprucht werden müßte.

Grunde gelangen z. B. vier gleiche Substituenten am Kohlenstoff in die Ecken eines regulären Tetraëders.

3. Substitution erfolgt an denjenigen Atomen des Moleküls, welche größte freie Affinität aufweisen.

Die Richtigkeit der beiden letzteren Sätze dürfte für jeden, der sich von der engeren Valenztheorie emanzipiert hat, ohne weiteres plausibel sein. Daß nun solche freie Affinität stets vorhanden sein muß, folgt bei Werner aus Satz 1.

Satz 1 führt jedoch zu Schwierigkeiten. Stellen z. B. in Werners Schema[1])



die beiden Kugeln das Kohlen- und Sauerstoffatom des Kohlenoxyds dar, so kann die Bindungsstärke zwischen C und O höchstens dem Gesamtbetrag aller Komponenten c_1 der einander zugekehrten Halbkugeln gleichkommen, also nur ca. $^1/_3$ der Gesamtaffinität des Kohlenstoffs ausmachen; die Komponenten c_2 mit $^2/_3$ der Gesamtaffinität des Kohlenstoffs blieben unabgesättigt. Es ist wohl mehr als fraglich, ob eine solche Verbindung existenzfähig wäre.[2]) Ebenso müßte beim Acetylen nahezu die halbe Gesmtaffinität des Kohlenstoffatoms frei bleiben.

Ferner führt Werner gemäß Satz 2 an, daß bei Fettsäuren Substitution gewöhnlich in α-Stellung erfolge, weil das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe durch den Sauerstoff so stark beansprucht sei, daß es nur schwach am α-Kohlenstoffatom, welches deshalb freie Affinität aufweise, hafte. Gemäß Satz 1 könnte jedoch weder die Hydroxylgruppe, noch das Carboxyl-Sauerstoffatom mehr als ca. $^1/_3$ der Affinität des Carboxylkohlen-

[1]) Beiträge zur Theorie der Affinität u. Valenz, Zürich 1891, S. 23.

[2]) Freiwerdende Alkylreste polymerisieren sich ja bereits augenblicklich, obwohl bei ihnen nur $^1/_4$ der Gesamtaffinität des Kohlenstoffs frei ist.

stoffs beanspruchen; danach müßte für die Bindung mit dem α-C-Atom mindestens $^1/_3$ der Kohlenstoffaffinität übrig bleiben, so daß das α-Kohlenstoffatom der Essigsäure z. B. mindestens ebenso gesättigt wäre wie im Methan.

Diese erste Wernersche Folgerung dürfte daher kaum aufrecht zu erhalten sein. Trotzdem läßt sich zeigen, daß die Annahme, bei jeder chemischen Bindung bleibe freie Affinität übrig, eine berechtigte ist, daß deren Menge jedoch nicht den erwähnten Wernerschen Komponenten entspricht, sondern einfach das Ergebnis eines Gleichgewichts zwischen freier und gebundener Affinität ist. Es braucht hierfür nur auf das Verhalten einer der chemischen Affinität wohl recht nahestehenden Energieart verwiesen werden, nämlich der Elektrizität.

Bekanntlich kann man eine Leidener Flasche durch abwechselndes Berühren der beiden entgegengesetzt geladenen Flächen allmählich entladen; dies beruht natürlich auch auf der Tatsache, daß zwei Elektrizitätsmengen sich niemals durch Influenz völlig binden können, sondern daß stets auf beiden Seiten eine restliche freie Elektrizitätsmenge übrig bleibt, deren Abstoßung von der gleichnamigen Elektrizität der Anziehung durch die entgegengesetzte das Gleichgewicht hält. Sind beide Belege isoliert, und führt man dem einen weitere Elektrizität zu, so kann die Zunahme der entgegengesetzten Ladung durch Influenz auf dem anderen Beleg nicht gleichen Schritt halten; je mehr die Ladung auf dem ersten Beleg wächst, umso mehr wird auch die freie Elektrizität auf demselben ansteigen, auf dem anderen Belege die entgegengesetzte freie Elektrizität dagegen fallen.

Ähnliche Gesichtspunkte gelten ja auch für ein System elektrisch geladener Kugeln, von denen mehrere gleichartig geladene eine entgegengesetzt geladene isoliert umgeben.

Man erhält nun, wie ich des weiteren ausführen werde, eine recht ungezwungene Erklärung chemischer Reaktionen, wenn man, was für die elektrische Energie gilt, auch auf die chemische Energie in folgendem Satze überträgt:

I. Bei der chemischen Bindung bleibt stets an allen Atomen freie Affinität übrig, die mit der gebundenen im Gleichgewicht steht. Diese restliche Affinität ist es, welche jede Reaktionsfähigkeit be-

dingt, soweit dieselbe nicht auf elektrolytischer Dissoziation beruht.

Diesem Satz gesellen sich dann noch die folgenden bei:

II. Die chemische Affinität eines Atoms wirkt gleichmäßig von seiner ganzen Oberfläche aus. Substituenten müssen sich räumlich so um das Atom ordnen, daß dessen, sowie ihre eigene Affinität am besten ausgenutzt wird (Claus, Lebel, Werner), d. h. im Sinne von Satz I, daß das Verhältnis der freien Affinität zur gebundenen im Molekül ein Minimum wird.

III. Die Affinitäts-Menge des Wasserstoffatoms ist nahezu gleich $^1/_4$ derjenigen des Kohlenstoffatoms.

IV. Addition erfolgt, caeteris paribus, an derjenigen Stelle des Moleküls, welche die größte freie Affinität aufweist (vergl. Armstrong, Werner, Thiele). Das gleiche gilt für die Substitution, da derselben stets Molekular-Addition vorangeht (Kekulé, Armstrong, Werner).

Aus diesen Sätzen läßt sich die verschiedenartige Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen und im besonderen meine Benzolsubstitutionstheorie ohne weiteres ableiten:

Beim nichtsubstituierten Kohlenstoffatom würde die Affinität gleichmäßig auf der ganzen (kugelförmig gedachten)[1]) Oberfläche zur Verfügung stehen (II). Treten Substituenten an das Atom, so wird ein Teil seiner Affinität nach den Bindungsstellen abgelenkt und gebunden, der Rest der Affinität bleibt frei, und gebundene und freie Energie stehen in einem solchen Verhältnis, daß die Bindungsstärke dem Widerstand das Gleichgewicht hält, welchen die Affinität infolge innerer Abstoßung der Ablenkung entgegensetzt. Der frei bleibende Betrag wird um so größer sein, je größer diese Ablenkung ist (vergl. v. Baeyers Spannungstheorie) und je mehr die

[1]) Es soll damit keinerlei Annahme über die Form der Atome gemacht werden; für ein polyedrisches Atom würde die Ableitung ebenso gelten; nur wäre die Verteilung der Affinität über die Oberfläche keine homogene, sondern selbstverständlich — infolge der inneren Abstoßung gleichnamiger Energie — in den Ecken und Kanten eine dichtere, als auf den Flächen.

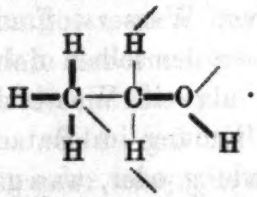
Affinität des C-Atoms die ihm zur Verfügung stehende Affinität aller Substituenten überwiegt; der freie Affinitätsbetrag am C-Atom wird umgekehrt um so kleiner sein, je kleiner die Ablenkung nach den Bindestellen ist oder je mehr die dem C-Atom zur Verfügung stehende Affinität aller Substituenten diejenige des Kohlenstoffatoms überwiegt.

Haften vier Wasserstoffatome am Kohlenstoff, so müssen sie sich regulär tetraëdrisch um denselben anordnen (II), und die Ablenkung der Affinität ist für das C-Atom ein Minimum; für die H-Atome kann, ihrer Kleinheit wegen, die Verteilungsweise der Affinität auf ihrer Oberfläche überhaupt nur wenig ins Gewicht fallen. Gemäß II und III ist also im vorliegenden Falle (Methan) die restliche Affinität am Kohlenstoff sowohl, wie am Wasserstoff sehr klein; dasselbe gilt für den Fall, wo ein Wasserstoffatom durch Alkyl substituiert ist (III); dies entspricht der relativen Reaktionslosigkeit der Paraffine.

Das Gleichgewicht in den Grenzkohlenwasserstoffen, z. B. im Äthan, kann nun auf zweierlei Weise gestört werden:

1. An Stelle von Wasserstoff oder Alkyl tritt ein Rest, der eine verschiedene Affinitätsmenge beansprucht.

Beispiel: Äthylalkohol. Das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe ist im zweiwertigen Zustand ungesättigt, hat also für das C-Atom mehr Affinität übrig, als H, der ja stets nur einwertig auftreten kann. Demgemäß muß sich im Äthylalkohol zwischen gebundener und freier Affinität ein Gleichgewicht herstellen, mit viel freier Affinität am Hydroxylsauerstoff, an den Methylenwasserstoffatomen und am Methylkohlenstoffatom und mit wenig freier Affinität am Hydroxylwasserstoff, Methylenkohlenstoff und Methylwasserstoff, mit starken und schwachen Bindungen gemäß dem Schema:



Im Gegensatz zum Äthan treten daher manche Reaktionen leicht ein, z. B. am Sauerstoff: Veresterung, Ersatz durch Halogen; am Methylenwasserstoff: Abspaltung durch Oxydation zum Aldehyd, zur Säure.

2. Die Zahl der Substituenten wird kleiner.

Beispiele: a) Äthylen. Treten aus dem Äthan zwei Wasserstoffatome aus, so werde an jedem der beiden C-Atome der Affinitätsbetrag x (= ca. $^1/_4$ der gesamten C-Affinität, gemäß III) zunächst frei und gleichmäßig über die C-Oberfläche verteilt (II). Dadurch wird das Gleichgewicht gestört, da derjenige Affinitätsbetrag, welcher im Äthan an C- und H-Atomen frei war, bereits genügte, um den Bindungen das Gleichgewicht zu halten, somit jetzt der freie Betrag zu groß ist; die beiden Beträge x müssen daher zunächst durch stärkere Bindung der beiden Wasserstoffpaare teilweise abgesättigt werden. Die letzteren waren jedoch vorher schon nahezu gesättigt, und die Stärke ihrer Bindung kann daher auf Kosten eines Teiles ihres kleinen freien Affinitätsbetrags nur um ein geringes anwachsen. Der weitaus größte Teil der Mengen x steht somit zu ihrer gegenseitigen Absättigung, d. h. zu einer Verstärkung der C-C-Bindung zur Verfügung. Zu diesem Zwecke muß jedoch dieser Teil von x aus der gleichmäßigen Verteilung über die ganze C-Atomoberfläche in eine einzige Richtung abgelenkt werden; die Folge hiervon ist, daß auf der C-Oberfläche ein beträchtlicher Bruchteil von x frei zurückbleibt, der mit dem abgelenkten und gebundenen Rest von x im Gleichgewicht steht. Dieser freie Rest bedingt die Additionsfähigkeit.

b) Butadiën. Denkt man sich aus dem Äthylen ein Wasserstoffatom entfernt, so hat das betreffende Kohlenstoffatom zunächst die Affinitätsmenge frei, mit welcher der Wasserstoff gebunden war, und obendrein den Betrag, welcher bereits im Äthylen frei war, im ganzen also wesentlich mehr Affinität, als ein Wasserstoffatom beansprucht. Tritt dieser Äthenylrest an Stelle von Wasserstoff an einen zweiten, gleichartigen Rest, so muß er demselben daher mehr Affinität abgeben und entziehen, als ein Wasserstoffatom; mit anderen Worten: die mittlere Bindung im Butadiën muß stärker sein, als eine Wasserstoffbindung oder, was gemäß Satz III dasselbe ist, als die Kohlenstoffbindung im Äthan.

Die Verstärkung der mittleren Bindung erfolgt aber auf Kosten der freien Affinität an den mittleren Atomen, d. h. der ursprünglich freien Affinität des Äthylens. Dadurch wird nun

der Gleichgewichtszustand, welcher zwischen letzterer und der Äthylenbindung bestand, gestört und in der Weise wieder hergestellt, daß die mittleren Atome ihren Äthylenbindungen Affinität entziehen. Dadurch wird aber an den endständigen C-Atomen ein entsprechender Affinitätsbetrag frei und verstärkt daselbst den bereits im Äthylen frei gewesenen Betrag.

Das Endergebnis ist ein Gleichgewichtszustand zwischen gebundener und freien Energie, der folgender Verteilung entspricht:

2,3-Bindung (nach Thiele „inaktive" Bindung) stärker, als C-C-Bindung im Äthan.

1,2- und 3,4-Bindungen schwächer, als C=C-Bindung im Äthylen.

Freie Affinitätsmenge an den mittleren C-Atomen kleiner, als freie Affinität an den C-Atomen des Äthylens: daher geringere Additionsfähigkeit.

Freie Affinität an den endständigen C-Atomen größer, als im Äthylen; daher erhöhte Additionsfähigkeit.

Bindungsstärke der mittleren Wasserstoffatome wenig schwächer, als im Äthylen.

Bindungsstärke der endständigen Wasserstoffatome wenig stärker, als im Äthylen.

Für den Wasserstoff kommt der Unterschied kaum in Betracht, da dessen restliche Affinitätsbeträge im Äthan sowohl, wie im Äthylen und Butadiën nur sehr klein sind.

Ein Blick lehrt den Unterschied und Vorzug dieser Ableitung gegenüber derjenigen Thieles: Thiele nimmt eine mittlere inaktive Bindung an, unter völliger Absättigung der Partialvalenzen, und kann daher zunächst nicht erklären, wieso unter Umständen auch die mittleren Atome addieren; ferner folgt aus seiner Theorie nicht, daß die Partialaffinität an den endständigen Atomen bei der konjugierten Bindung größer ist, als bei der einfachen Äthylenbindung. Nach Thiele bleiben somit der stärker ungesättigte Charakter und die erhöhte Reaktionsfähigkeit der endständigen Atome konjugierter Bindungen unerklärt; und doch sind diese Eigenschaften von

Thiele selbst[1]), sowie neuerdings durch die gleichfalls bedeutenden Untersuchungen von F. Straus[2]) einwandfrei festgestellt worden.

c) Benzol, Jodbenzol. Denkt man sich Benzol aus drei Äthylenmolekülen unter Wasserstoffaustritt entstanden, so sättigen sich zunächst die restlichen Affinitäten eines jeden der drei neu verbundenen Kohlenstoffpaare untereinander partiell so weit ab, bis der freie Affinitätsbetrag so stark gefallen und der Betrag der neuen, an Stelle von Wasserstoff getretenen Bindung so sehr gestiegen ist, daß Gleichgewicht besteht. Diese Veränderung stört jedoch das Gleichgewicht, welches zuvor zwischen freier Affinität am Äthylenkohlenstoff und Stärke der Äthylenbindung bestand, mit dem Ergebnis, daß ein Teil der Affinität aus den ursprünglichen Äthylenbindungen frei werden muß. Jetzt ist aber wieder für das Gleichgewicht zwischen freier Energie und den neuen C-C-Bindungen zu viel freie Energie vorhanden, und die Stärke dieser Bindungen muß auf Kosten der freien Energie anwachsen und so fort, bis zwischen allen Bindungen und freien Energiebeträgen Gleichgewicht eingetreten ist. Dies ist der Fall, wenn alle C-C-Bindungen unter einander gleich stark und die freien Affinitätsbeträge an allen C-Atomen gleich groß geworden sind. Die Stärke der C-C-Bindungen ist dann, wie aus obigem folgt, geringer, als im Äthylen, jedoch größer, als im Äthan, ebenso die freie Affinität am Kohlenstoff. Die nunmehr gegebene Möglichkeit eines diagonalen Affinitätsausgleichs im neuentstandenen Ring kann die freie Affinität am Kohlenstoff noch weiter herabdrücken, da der diagonale Ausgleich an einer anderen Stelle des C-Atoms erfolgt, als die Kernbindungen, somit ohne erhebliche weitere Ablenkung von Affinität stattfinden kann (vergl. Satz II).

Der Einfachheit halber sei im folgenden von diesem diagonalen Ausgleich abgesehen; die Ableitungen lassen sich leicht auch auf einen solchen ausdehnen.

---

[1]) Ann. Chem. **306**, 102.

[2]) Ann. Chem. **342**, 218. Nach Straus ist speziell die konjugierte Doppelbindung in Δ-1-Stellung zu einem oder zwei Phenylkernen durch Natriumamalgam reduzierbar, die einfache Äthylenbindung dagegen nicht.

Die Stärke einer Kohlenstoffbindung sei $= m$, der freie Affinitätsbetrag der Kernkohlenstoffatome $= n$. Die Wasserstoffatome werden fast völlig abgesättigt; die freie Affinität am Wasserstoff, welche ja hier noch kleiner ist, als der entsprechende kleine Betrag in der Grenzreihe, möge vernachlässigt werden.

Die Beträge m und n stehen im Gleichgewicht. Nimmt daher an einem C-Atom 1 des Kerns ein Substituent Affinität in Anspruch, die um x größer ist, als der von Wasserstoff beanspruchte Betrag — wobei x gleich oder kleiner oder bis zu einem gewissen Grade auch größer sein kann, als n —, so muß sich ein neues Gleichgewicht einstellen, indem an dieser Stelle die freie Affinität von n auf $n_1 < n$ fällt, während die benachbarten Atome 2 und 6 nur noch mit der Affinitätsmenge $m_1 < m$ gebunden werden. Es müssen dann die freien Affinitäten in 2 und 6 auf $n_2 > n$, die Bindungsstärken 2,3 und 6,5 auf $m_2 > m$ ansteigen, die freie Affinität in 3 und 5 auf $n_3 < n$ fallen, die Bindungsstärken 3,4 und 5,4 den Betrag $m_3 < m$ erreichen und schließlich die freie Affinität in 4 auf n_4 anwachsen.

Alle diese Grössen m_1 bis m_3 und n_1 bis n_4 müssen sich untereinander, sowie x das Gleichgewicht halten.

Als spezieller Fall trete an Stelle von Wasserstoff ein Jodatom. Da Wasserstoff im einwertigen Zustand gesättigt, Jod dagegen ungesättigt ist, so muß Jod mit mehr Affinität am Kernkohlenstoff haften, als Wasserstoff. Das Kohlenstoffatom 1 haftet nunmehr an den Atomen 2 und 6 nicht mehr mit dem Gesamtbetrage $2m$, sondern nur noch mit $2m_1 = 2m - (x + n_1 - n)$. Jedes der ortho-Atome hat darauf nicht mehr, wie im Benzol, als freie Energie und zur Absättigung des m-Atoms den Betrag $m + n$ zur Verfügung, sondern

$$m + n + \frac{x + n_1 - n}{2}.$$

Hiervon bleibt, wie angeführt, ein Teil n_2 unabgesättigt; die Stärke der 2,3- und 6,5-Bindungen ist somit

$$m_2 = m + n + \frac{x + n_1 - n}{2} - n_2.$$

Jedem m-Atom steht alsdann, nach Bindung des o- und

p Wasserstoffatoms, an Stelle des Betrags $m + n$ im Benzol nur noch der Betrag

$$m + n - \left(n + \frac{x + n_1 - n}{2} - n_2\right) = m + n_2 - \frac{x + m - n}{2}$$

zur Verfügung. Hiervon bleibt, wie erwähnt, der Betrag n_3 frei, und die Stärke der 3,4- und 5,4-Bindungen beträgt:

$$m_3 = m + n_2 - \frac{x + n_1 - n}{2} - n_3.$$

Somit folgt für die freie Affinität in 4:

$$n_4 = n + 2(m - m_3) = n_1 + 2n_3 - 2n_2 + x.$$

Ich habe nun bereits in meiner zweiten Mitteilung gezeigt, daß bei o-p-orientierenden Substituenten die freie Affinität in p- etwas größer sein muß, als in o-, und daß dem die Diagonalbindungen der Clausschen und Wernerschen Benzol-Formeln besonders gut Rechnung tragen; legt man jedoch der Einfachheit wegen der vorliegenden Berechnung den Kekulé-schen Benzolkern zugrunde und setzt demgemäß $n_2 = n_4$, so erhält man:

$$n_2 = n_4 = \frac{n_1 + x + 2n_3}{3};$$

d. h. die freie Affinität an jeder der beiden o-Stellen, und in der p-Stellung ist das arithmetische Mittel aus der Mehrbeanspruchung x des substituierten Kohlenstoffatoms und aus der freien Affinität in 1,3 und 5.

Für $x = 0$ ist nun $n_1 = n$. Da gemäß dem Grundprinzip Gleichgewicht zwischen m_1 und n_1 bestehen muß, so folgt, daß mit wachsendem x auch die Summe $x + n_1$ zunehmen muß. Je größer daher x wird, um so kleiner würde gemäß obiger Gleichung die freie Affinität in m-Stellung, wenn die freie Affinität in o- und p- unverändert bliebe; um so größer würde anderseits die freie Affinität in o- und p-, wenn diejenige in m- unverändert bliebe. Damit nun Gleichgewicht zwischen x, m_1 bis m_3 und n_1 bis n_4 bestehe, darf die Verschiebung keine einseitige sein; d. h. bei wachsendem x muß die freie Affinität in o- und p- steigen, in m- dagegen fallen.

Ist x sehr groß, z. B. im Anilin (vergl. Seite 201), so werden n_1 und n_3 sehr klein und können vernachlässigt werden. Man hat dann:

$$x = n_4 + 2n_2,$$

d. h. bei sehr starker Beanspruchung des substituierten Kernatoms findet sich der Affinitätsbetrag, um welchen der Substituent stärker haftet, als ein Wasserstoffatom, in Form freier Affinität in den o- und p-Stellen wieder.

Diese Ableitung gilt nun — mutatis mutandis — ebenso für Substituenten, die schwächer, als Wasserstoff am Benzolkern haften und daher nach m- orientieren; ebenso gilt sie für einen diagonalen Affinitätsausgleich (nach Claus oder Werner).

d) Toluol, Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid, Acetophenon, Benzonitril, Äthylbenzylanilin, Aminophenylessigsäure, Nitrobenzol, Anilinsalze, Benzolsulfonsäure.

Tritt ein Alkylrest an einen zweiten, so beansprucht er gemäß Satz III ungefähr die gleiche Affinitätsmenge wie der Wasserstoff, welchen er ersetzt. Anders im Benzol. Im Benzolkern kann die Affinität, welche die Kohlenstoffatome nach gegenseitiger Bindung übrig lassen, nur zur annähernd völligen Absättigung der Wasserstoffatome dienen; mehr kann der Wasserstoff natürlich nicht binden; der Rest muß frei bleiben. Tritt nun ein Methylrest an Stelle von Wasserstoff ein, so wird er vom Kernatom, außer mit der Affinitätsmenge, welche vorher vom Wasserstoff gebunden werden konnte, auch noch mit einem Teil der bisher freien Affinität gebunden; denn der Methylkohlenstoff kann ja solche weitere Affinität auf Kosten seiner Bindung mit den Wasserstoffatomen beschaffen, deren vorher geringe Affinität nunmehr anwächst.

Da nun die freie Affinität am substituierten Kernkohlenstoff abnimmt, so fällt zunächst auch die Stärke der Bindungen 1, 2 und 1, 6 usw., genau wie beim Jodbenzol, mit dem Ergebnis, daß sich ein Gleichgewichtszustand herausbildet mit erhöhter freier Affinität an den Methylwasserstoff- und an den o- und p-Kernkohlenstoffatomen. An diesen Stellen muß daher Substitution eintreten, und bekanntlich ist dies auch der Fall.

Ersetzt man jetzt Wasserstoff in der Methylgruppe durch Atome, die mehr Affinität beanspruchen, z. B. durch Halogen, so verschiebt sich das dem Toluol entsprechende Gleichgewicht

in dem Sinne, daß die Bindungsstärke zwischen Methyl- und Kernkohlenstoff kleiner wird, während am Halogen beträchtliche Affinität frei bleibt (daher große Reaktionsfähigkeit des Halogens in Benzylchlorid usw.). So lange nun die Bindung zwischen Methyl- und Kernkohlenstoff stärker bleibt, als die Haftfestigkeit des Wasserstoffs im Benzol, so lange erfolgt noch o-p-Orientierung, z. B. im Benzylchlorid; fällt sie ungefähr auf die Stärke der Benzolwasserstoffbindung, so sind die o-, m- und p-Stellen für die Substitution gleichmäßig begünstigt, und es kann der Ort der Substitution mit den Reaktionsbedingungen wechseln; das gilt z. B. für Benzalchlorid und Benzotrichlorid, welche in o- und p- chloriert, dagegen in m- nitriert werden; ferner für Acetophenon, welches, je nach den Bedingungen, m- oder aber fast gleichviel o-Derivat ergibt.

Tritt schließlich in die Methylgruppe ein Substituent ein, der noch ungesättigter ist, also noch mehr Affinität beansprucht, als die letzterwähnten, z. B. dreiwertiger Stickstoff, so wird die Bindungsstärke zwischen Methyl und Kernkohlenstoff schließlich schwächer, als die Wasserstoffbindung im Benzol, und wir erhalten m-Orientierung, wie im Benzonitril, in

$$C_6H_5.CH_2.\overset{\diagup C_2H_5}{N}.C_6H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5.\underset{\diagdown NH_2}{CH}.COOH.$$

Letzteres gilt auch für alle anderen Gruppen, deren am Kern haftendes Atom übersättigt ist, so für fünfwertigen Stickstoff und sechswertigen Schwefel, z. B. in Nitrobenzol, Anilinsalzen, Benzolsulfonsäure.

e) Polysubstitutionsderivate des Benzols.

α) sym-Trichlorbenzol, m-Phenylendiamin, sym-Triaminobenzol, Resorcin, Phloroglucin, m-Dinitrobenzol, sym-Trinitrobenzol, sym-Chlordinitrobenzol, sym-Dinitranilin.

β) m-Chlorbenzoësäure, m-Nitrophenetol.

γ) p-Methyldimethylanilin, p-Chlordimethylanilin, p-Acettoluidid.

δ) p-Dichlorbenzol, Hydrochinon, p-Phenylendiamin.

α) Die Substituenten beanspruchen alle mehr oder alle weniger Affinität, als Wasserstoff und stehen zu einander in

m-Stellung. Es mögen in das Chlorbenzol zwei weitere Chloratome in die m-Stellungen eintreten. Dieselben sollen wieder die Beträge x_1 bezw. x_3 mehr beanspruchen, als je ein Wasserstoffatom. Die freie Affinität an den substituierten C-Atomen falle dadurch von n auf n_1, bezw. n_3, die der nicht substituierten C-Atome steige von n auf n_2, bezw. n_4, und die Stärke der Bindungen der substituierten mit den ihnen benachbarten Atomen falle von m auf m_1, bezw. m_2 und m_3. Die Symmetrie des Moleküls bedingt dann ohne weiteres, daß Gleichgewicht nur eintreten kann, wenn $x = x_3$; $m_1 = m_2 = m_3$; $n_1 = n_3$ und $n_2 = n_4$ wird. Dann hat man (vergl. Seite 195—196):

$$m_1 = m - \frac{x + n_1 - n}{2}$$

und

$$n_2 = n + 2(m - m_1)$$
$$= n + (x + n_1 - n) = x + n_1.$$

Vergleichen wir diesen Wert mit demjenigen für n_2 auf Seite 196:

$$n_2 = \frac{n_1 + x + 2n_3}{3},$$

so sehen wir, da $n_1 + x > n$, n_3 dagegen $< n$ ist, daß im vorliegenden Polysubstitutionsderivat bei gleichbleibendem x an den Stellen 2, 4 und 6 ein höherer Affinitätsbetrag frei ist, als im früher betrachteten Monosubstitutionsderivat. Nun bleibt allerdings das x des Monosubstitutionsderivats bei wiederholter Einführung des gleichen Substituenten nicht gleich, sondern es muß sich auch hier wieder ein Gleichgewichtszustand herausbilden: x wird kleiner, als im Monosubstitutionsderivat, die freie Affinität am Substituenten daher entsprechend größer. Dadurch wird ein Teil der freien Affinität n_2 aufgebraucht, welche aber trotzdem größer bleibt, als im Monosubstitutionsderivat.

Ähnliche, wenn auch nicht ganz so einfache Verhältnisse, lassen sich für m-Diderivate mit Substituenten ableiten, die mehr Affinität, als Wasserstoff beanspruchen, z. B. m-Phenylendiamin, Resorcin, und in umgekehrter Weise gilt die Ableitung auch für Di- und Polysubstitutionsderivate, in denen die Substituenten weniger Affinität beanspruchen, als Wasserstoff, und in m-Stellung zu einander stehen, z. B. m-Dinitrobenzol.

Die größere Affinitätsmenge, welche bei den besprochenen

Polysubstitutionsderivaten an einzelnen Stellen des Kerns, sowie an den Substituenten frei bleibt, bedingt an und für sich erhöhte Reaktionsfähigkeit an den betreffenden Stellen: es sei nur an die äußerst leichte Substituierbarkeit des Resorcins und m-Phenylendiamins in den o- und p-Stellungen erinnert, ferner an die Reaktionsfähigkeit und Labilität der Amidogruppe im symmetrischen Triaminobenzol und des Hydroxyls im Phloroglucin.

Die erhöhte Reaktionsfähigkeit infolge größerer freier Affinität am Kern kann freilich oft durch den Widerstand, welchen negative Substituenten dem Eintritt weiterer negativen Substituenten entgegensetzen, nicht nur aufgehoben, sondern sogar überwogen werden; es sei z. B. auf die schwere Substituierbarkeit des m-Dinitrobenzols verwiesen. Daß diese Reaktionsverzögerungen wirklich nur auf Negativität (qualitativer Ursache) und nicht auf Affinitätsverhältnissen (quantitativer Ursache) beruhen, ergibt sich klar aus Folgendem: die Substitutionsverzögerung wird ausschließlich bei Einführung negativer Substituenten in das negativ substituierte Molekül beobachtet. Ist die Einführung des negativen Substituenten schließlich gelungen, so werden dadurch oft ein oder mehrere Substituenten labil: so kann im symmetrischen Trinitrobenzol und im sym-Dinitrochlorbenzol je eine Nitrogruppe leicht direkt ausgetauscht werden; im sym-Dinitranilin dagegen, das man sich aus m-Dinitrobenzol durch Einführung der positiven Amidogruppe entstanden denken kann, sind alle Gruppen stabil gebunden.

Ich habe übrigens den Unterschied zwischen qualitativem und quantitativem Einfluß bereits eingehend in meiner zweiten Mitteilung[1]) besprochen.

β) Die Substituenten beanspruchen teils mehr, teils weniger Affinität, als Wasserstoff und stehen zu einander in m-Stellung.

Haben wir z. B. in 1 einen Substituenten, der, wenn er allein vorhanden ist, um x mehr Affinität als Wasserstoff beansprucht, dagegen in 3 einen zweiten Substituenten, der, wenn allein im Kern vorhanden, um y weniger Affinität, als Wasserstoff, beansprucht, so suchen die beiden Substituenten verschieden

[1]) A. a. O. S. 500.

zu orientieren, und zwar derjenige in 1 nach 2, 6 und 4, derjenige in 3 nach 5.

Der Ort der weiteren Substitution hängt nun einfach vom gegenseitigen Verhältnis von x und y ab. Ist $x > y$, so werden n_2 und $n_4 > n_3$ und die Substitution erfolgt in 2, 4, 6, im umgekehrten Fall in 5. Ist $x = y$, so ist Substitution an allen Stellen gleich begünstigt.

Tatsächlich erfolgt nun in allen bekannten, hierher gehörigen Fällen Substitution in 2, 4 und 6, d. h. x ist offenbar stets größer, als y. Beispielsweise werden m-Chlorbenzoësäure und m-Nitrophenetol[1]) in o- und p- zum Chlor, bezw. zum Äthoxyl substituiert.

Ich sehe im obigen natürlich von denjenigen Fällen ab, wo der zweite Substituent die Natur des ersten verändert, wie in substituierten Anilinen, deren Amidogruppe, je nach der Natur der anderen Substituenten, mehr oder weniger basisch sein und demgemäß in saurer Lösung mehr oder weniger Tendenz zur Salzbildung aufweisen, d. h. wechselnde Haftfestigkeit besitzen kann.

γ) Die Substituenten beanspruchen verschiedene Affinitätsmengen und stehen zu einander in o- oder p-Stellung.

Interessante Fälle dieser Art haben wir z. B. im p-Methyldimethylanilin, p-Chlordimethylanilin und Acetyl-p-Toluidin.

Der Substituent in 1 möge den Affinitätsbetrag v, der in 4 w beanspruchen, wobei diese Affinitätsbeträge größer, gleich oder kleiner sein können, als die Affinität des Wasserstoffs. Es sei n_2 der freie Affinitätsbetrag, welchen der Substituent 1, wenn er allein vorhanden wäre, in 2 und 6 erzeugen würde; n_3 sei der freie Affinitätsbetrag, welchen der Substituent 4, wenn er allein vorhanden wäre, in 3 und 5 erzeugen würde; dann muß $n_2 >$ oder $< n$ sein, je nachdem $v >$ oder $< w$ ist. Ist $v > w$, so erfolgt somit Substitution in $2 = 6$, dagegen in $3 = 5$, wenn $v < w$ ist.

Die größten Affinitätsbeträge nehmen nun die ungesättigtesten Atome in Anspruch, also dreiwertiger Stickstoff, zwei-

[1]) Holleman, Chem. Centr. 1903, II, 198.

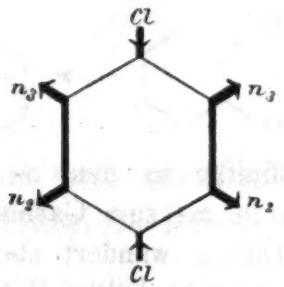
wertiger Sauerstoff und zweiwertiger Schwefel; d. h. die Amido- und Hydroxylgruppe (und wahrscheinlich auch die Sulfhydrylgruppe), dann deren Alkyl-, Aryl-, Acyl- und Anhydroderivate, orientieren stärker, als irgend eine andere Gruppe; befindet sich irgend eine andere Gruppe zu denselben in 2- oder 4-Stellung, so erfolgt trotzdem Substitution in 4, 6- oder 2-Stellung, dagegen niemals in 3- oder 5-, weil eben $v > w$ ist.

So werden p-Methyldimethylanilin und p-Chlordimethylanilin in verdünnt saurer Lösung stets in o- zur Dimethylamingruppe substituiert, weil eben diese Basen, die erheblich schwächer, als Anilin sind, in verdünnt saurer Lösung noch stärker dissoziiert sind, als letzteres, und dann immer zunächst der dissoziierte Anteil (die freie Base) in o- substituiert wird. In konzentrierter Schwefelsäure dagegen ist die Dissoziation eine minimale; substituiert wird daher das schwefelsaure Salz, für dessen 5-wertigen Stickstoff v kleiner ist, als das w des Chlors oder Methyls: die Substitution erfolgt in m-.

Im Acetanilid kann Säure den äußerst schwach basischen Stickstoff nur noch locker binden, nur noch partiell absättigen, so daß die Salze mit Wasser völlig dissoziieren. Im Acetanilidsalz kommt daher dem Stickstoff ein Sättigungsgrad zu, der eine Mittelstellung zwischen demjenigen des dreiwertigen Stickstoffs im Anilin und des fünfwertigen Stickstoffs in Anilinsalzen einnimmt. Entsprechend orientiert Acetanilid, im Gegensatz zum Anilin, auch in schwefelsaurer Lösung noch nach p-; doch genügt bereits die Einführung einer Methylgruppe in 4-Stellung, um die Orientierung großenteils umzukehren: w des Methyls ist größer, als v der schwefelsauren Acetaminogruppe, und Substitution tritt in 3 ein.

δ) Die Substituenten beanspruchen gleiche Affinitätsmengen und stehen zu einander in o- oder p-Stellung.

Im letzten Abschnitt wurde der Fall besprochen, wo $v \lessgtr w$ ist. Nun kann natürlich auch $v = w$ sein; z. B. wenn der Kern zwei gleiche Substituenten enthält. Dann wird $n_2 = n_3$ und die 2-Stellung überhaupt identisch mit der 3-Stellung. Substitution ist an beiden Orten gleich begünstigt und führt zum gleichen Derivat. Der Zustand entspricht folgendem Schema:



Man sieht sogleich, daß hier eine interessante Folgerung gezogen werden kann: je mehr $v = w$ wächst, um so größer wird auch $n_2 = n_3$; schließlich nähert sich der Wert für $n_2 = n_3$ der restlichen Affinität einer Äthylenbindung.

Nun ist, wie oben erwähnt wurde, $v = w$ am größten für die Amido- und Hydroxylgruppe. Demgemäß müssen sich, von allen echten Benzolderivaten, im Hydrochinon, p-Aminophenol und p-Phenylendiamin der Wert für $n_2 = n_3$ und die Stärke der 2—3 Bindungen am meisten den entsprechenden Werten im Äthylen nähern: dies erklärt den bekannten chinoïden Charakter der erwähnten Verbindungen.[1])

Entzieht man schließlich den Amido- oder Hydroxylgruppen Wasserstoff, so haben sie natürlich noch mehr Affinität sowohl frei, wie für den Kern zur Verfügung; $v = w$ und $n_2 = n_3$ wachsen noch mehr an, und es entstehen echte Chinone.

Dem allmählichen Übergang vom Benzol- zum Chinoncharakter trägt meine Theorie somit vollkommen Rechnung.

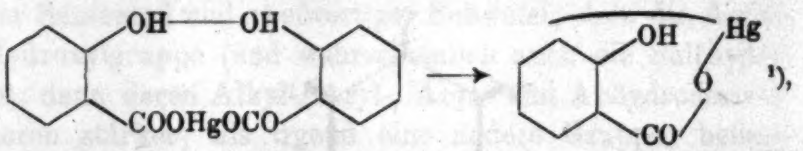
f) N-Chloracetanilid, $\left(C_6H_5.N\begin{matrix}Cl\\ CO.CH_3\end{matrix}\right)$ und

Mercurisalicylat, $\left(Hg\begin{matrix}OCOC_6H_4OH\\ OCOC_6H_4OH\end{matrix}\right)$.

Die Ableitungen, welche ich im vorangehenden für die direkte Substitution gegeben habe, gelten genau ebenso für die sogenannte indirekte.

Wenn das Chlor im N-Chloracetanilid in den Kern wandert, so sucht es eben auch die Stellen größter freier Affinität auf; da im vorliegenden Falle der orientierende Substituent dreiwertiger Stickstoff ist, so sind dies die o- und p-Stellen. Dagegen befindet sich im Mercuriosalicylat:

[1]) Es sei hier speziell auf die gelbe Farbe des Hydrochinondimethyläthers verwiesen (Kaufmann, Ber. 39, 4237 (1906).



[1]),

die größte freie Affinität in den o- und p-Stellen zur Hydroxylgruppe, also in m- zum Carboxyl, an welchem das Quecksilber haftet. Darum wandert eben Quecksilber in die m-Stellung zu seinem ursprünglichen Bindungsort.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen direkter und indirekter Substitution besteht somit nicht, sondern beide fügen sich den gleichen Gesetzen.

Den Ersatz von Substituenten gegen andere konnte ich in vorliegender Abhandlung nur kurz streifen; da dieses Gebiet ein recht kompliziertes ist, anderseits Experimentaluntersuchungen, welche ich darüber unternommen habe, äußerer Umstände wegen noch nicht abgeschlossen werden konnten, so soll hierauf erst in einer späteren Abhandlung eingegangen werden.

Es braucht wohl kaum betont zu werden, daß sich die angeführten Belege für meine Theorie leicht verhundertfachen ließen. Ebenso finden die Reaktionen bei polycyclischen und heterocyclischen Verbindungen durch die kurz skizzierten Anschauungen gleichfalls eine gemeinsame, umfassende Erklärung. Doch glaube ich, mein Grundprinzip genügend erläutert zu haben, um die Übertragung auf die erwähnten Gebiete als eine selbstverständliche erscheinen zu lassen.

Zusammenfassend sei nur nochmals hervorgehoben, daß meine Theorie auf der Annahme fußt, daß die chemische Energie von der ganzen Atomoberfläche aus (nicht, wie Werner meint, vom Schwerpunkt aus) zur Wirkung kommt und, was das Gleichgewicht zwischen gebundener und freier Energie anlangt, die Gesetze der statischen Elektrizität befolgt. Die auf sterische Gründe gestützte Ansicht von Traube[2]), daß es keine individualisierten Valonen (Elektronen) am Atom gebe, sondern nur einen gleichmäßig mit Äther erfüllten Valonenraum, und daß die „Maximalwertigkeit eines Atoms durch die Sterenzahl des Valonenraumes bestimmt" ist, steht mit meiner Auffassung in vollem Einklang.

Fleet (Hampshire, England), Juni 1907.

[1]) Dimroth, Ber. 35, 2872 (1902). [2]) Ber. 40, 727 (1907).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

71. Über das 2,3-Naphthylendihydrazin;

von

Hartwig Franzen.

Wie bekannt, läßt sich in Phenolen die Hydroxylgruppe durch Erhitzen mit Ammoniak oder Chlorzink- bezw. Chlorcalciumammoniak durch die Amidogruppe ersetzen.

$$C_{10}H_7.OH + NH_3 = C_{10}H_7.NH_2 + H_2O.$$

Ich habe nun vor einer Reihe von Jahren[1]) auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Curtius versucht, ob sich nicht auch die Hydroxylgruppe in Phenolen durch die Hydrazinogruppe —NH—NH_2 ersetzen ließe. Diese Versuche wurden besonders zu dem Zwecke unternommen, die bis jetzt noch unbekannten bezw. wenig untersuchten Phenolhydrazine, Amidohydrazine und Polyhydrazine zu erhalten.

C. Hoffmann[2]) hat schon früher durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α- und β-Naphthol die schon bekannten α- und β-Naphthylhydrazine erhalten.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, die Reaktion durch einfaches Erhitzen von Polyphenolen mit Hydrazinhydrat in glatter Weise durchzuführen, wobei allerdings nur mit Phenolen der Benzolreihe gearbeitet wurde, erschienen einige Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik Nr. 115335, 117471 und 126136, nach denen es möglich war, schon bei niederer Temperatur einen Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe zu bewerkstelligen. Nach den Patentschriften wird zur Darstellung der Amine in der Weise ver-

---

[1]) Hartwig Franzen: „Über den Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Hydrazinogruppe. Habilitationsschrift. Heidelberg 1904. Druck von K. Rössler.

[2]) Ber. 31, 2909.

fahren, daß die Phenole mit Ammoniumsulfit bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak erhitzt werden; es entstehen dann die gewünschten Amine in sehr guter Ausbeute.

Werden Dioxyderivate dieser Reaktion unterworfen, so können, je nach den Versuchsbedingungen, entweder Amidophenole oder, bei weitergehender Einwirkung, Diamine erhalten werden.

Die Reaktion verläuft in folgender Weise:

Durch Einwirkung von Ammonsulfit auf das Phenol entstehen zunächst saure Ester der schwefeligen Säure bezw. deren Ammonsalze:

$$R.OH + (NH_4)_2SO_3 = R.O.SO_2.NH_4 + NH_3 + H_2O.$$

Diese Phenolester werden dann weiter durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak in das entsprechende Amin und Ammonsulfit zerlegt.

$$R.O.SO_2.NH_4 + 2NH_3 = R.NH_2 + (NH_4)_2SO_3.$$

Die Phenolester sind in einigen Fällen isoliert worden. Sie sind im Vergleich zu den entsprechenden Phenolen in Wasser sehr leicht lösliche Verbindungen. Diejenigen der Monooxyderivate kuppeln nicht mehr mit Diazoverbindungen, während die der Dioxyderivate ein wesentlich abgeschwächtes Kuppelungsvermögen zeigen. Besonders leicht werden diese Phenolester erhalten durch Erhitzen der entsprechenden Phenole mit Natriumbisulfit:

$$R.OH + NaHSO_3 = R.O.SO_2.Na + H_2O.$$

Sie entstehen außerdem noch durch Behandlung von Aminen mit Bisulfitlösung. Diese interessante Reaktion wurde später noch weiter von Hans Th. Bucherer ausgearbeitet.[1])

Ersetzt man nun bei dieser Reaktion das Ammonsulfit durch Hydrazinsulfit und das Ammoniak durch Hydrazinhydrat, so entstehen die den Phenolen entsprechenden Hydrazine:

$$R.OH + (N_2H_4)_2H_2SO_3 = R.O.SO_2H.N_2H_4 + N_2H_4 + H_2O.$$
$$R.O.SO_2H.N_2H_4 + 2N_2H_4 = R.NH.NH_2 + (N_2H_4)_2H_2SO_3.$$

Es wurden auf diese Weise erhalten das schon bekannte α- und β-Naphthylhydrazin aus α- bezw. β-Naphthol, das

[1]) Dies. Journ. [2] **69**, 49—91; **70**, 345—346; **71**, 433—451; Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**, 477—480; **2**, 193—199; **3**, 57—62.

1,5- und 2,3-Naphthylendihydrazin aus den entsprechenden Dioxynaphthalinen.

Wie später gefunden wurde, kann man das Hydrazinsulfit fortlassen, jedoch sind dann die Ausbeuten wesentlich schlechter.

Auf eine eigentümliche Art wurden noch das α- und das β-Naphthylhydrazin erhalten. Erhitzt man die Hydrazinsalze der α- bezw. β-Oxynaphthoesäure längere Zeit etwas über ihren Schmelzpunkt, so entstehen unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser α- bezw. β-Naphthylhydrazin in sehr guter Ausbeute:

$$C_{10}H_6\begin{cases}OH\\COOH.N_2H_4\end{cases} = C_{10}H_7.NH.NH_2 + CO_2 + H_2O.$$

Von den nach der neuen Methode, durch Erhitzen von Phenolen mit Hydrazinsulfit und Hydrazinhydrat, darstellbaren substituierten Hydrazinen interessieren am meisten die, welche mehr als einen Hydrazinorest im Molekül enthalten. Namentlich die p-Dihydrazine, welche kaum auf anderem Wege darstellbar sein dürften, besitzen wegen der zu erwartenden großen Reaktionsfähigkeit ein erhöhtes Interesse. Aus diesem Grunde habe ich das aus dem 2,3-Dioxynaphthalin darstellbare 2,3-Naphthylendihydrazin einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Dihydrazine sind bis jetzt nur wenige dargestellt, und die wenigen sind noch keiner eingehenden Untersuchung unterworfen worden. Bis jetzt sind, abgesehen von den Hydraziden mehrbasischer Säuren folgende Polyhydrazine dargestellt worden:

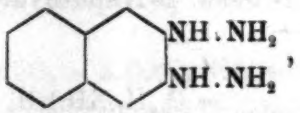
o-Diphenylendihydrazin[1]),
p-Diphenylendihydrazin[2]),
4,4-Bishydrazinophenyldisulfosäure[3]),
Diphenyldihydrazindisulfosaures Kalium[4]),
Dihydrazin der Stilbendisulfosäure[5]),

[1]) Täuber, Ber. 29, 2271.
[2]) Arheidt, Ann. Chem. 239, 208.
[3]) Limpricht, Ann. Chem. 261, 323.
[4]) E. Fischer, Ber. 9, 891.
[5]) D. R. P. 46,321.

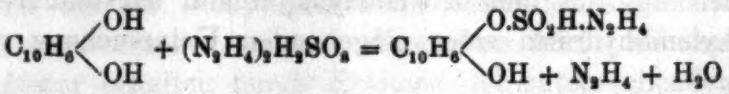
p-Thiobenzyldihydrazin[1]),
Biphenoldihydrazin[2]),
Diphenyl-3,8-Dihydrazin-2,9-Dicarbonsäure.[3])

Wie aus dieser Aufstellung hervorgeht, sind o-, m- und p-Dihydrazine überhaupt noch nicht dargestellt worden, sondern nur Hydrazine, deren Hydrazinogruppen an zwei verschiedenen Kernen eines Ringsystems, die kein Kohlenstoffatom gemeinschaftlich haben, sitzen.

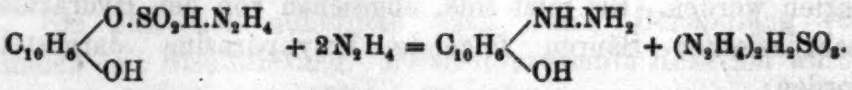
Das 2,3-Naphthylendihydrazin,



entsteht, wie schon weiter oben erwähnt, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat und Hydrazinsulfit auf das 2,3-Dioxynaphthalin. Die Zwischenstufen bei diesem Prozeß werden wohl dieselben sein, wie sie die weiter oben erwähnten Patentschriften bei der Bildung von Aminen aus Phenolen angenommen haben. Zuerst entsteht durch die Einwirkung von Hydrazinsulfit auf 2,3-Dioxynaphthalin das Hydrazinsalz des sauren schwefligsauren Esters des Phenols:



Auf diesen Ester wirkt dann Hydrazin ein unter Bildung des 3-Oxy-β-Naphthylhydrazins:



Daß dieses Phenolhydrazin wirklich als Zwischenprodukt entsteht, geht aus Folgendem hervor:

Gießt man die braune Mutterlauge von der Darstellung des 2,3-Naphthylendihydrazins, welche Alkohol, Hydrazinhydrat, Hydrazinsulfit, Dioxynaphthalin und wahrscheinlich geringe Mengen Phenolhydrazin enthält, in viel Wasser und säuert mit Schwefelsäure schwach an, so fällt das nicht verbrauchte

---

[1]) Ruhl, Ann. Chem. 270, 150.
[2]) Kunze, Ber. 21, 3333.
[3]) Bülow, Ber. 31, 2580.

Dioxynaphthalin aus. Fällt man das Filtrat hiervon mit Natriumacetat, so erhält man einen Niederschlag, der sowohl in Alkalien, als auch in Säuren löslich ist und in dem wahrscheinlich das Phenolhydrazin vorliegt. Wegen der unerquicklichen Eigenschaften und der geringen Ausbeute ist es bisher noch nicht gelungen, den Körper in analysenreinem Zustande darzustellen. Herrn Dr. W. Deibel[1]) ist es gelungen, ausgehend von 2,7-Dioxynaphthalin ein 7-Oxy-β-Naphthylhydrazin als Hauptprodukt zu erhalten.

Auf das Phenolhydrazin wirkt dann ein weiteres Molekül Hydrazinsulfit ein nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2\\OH\end{matrix} + (N_2H_4)_2H_2SO_3 = C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2\\O.SO_2H.N_2H_4\end{matrix} + N_2H_4 + H_2O,$$

und dieser Schwefligsäureester wird dann weiter durch Einwirkung von Hydrazin in 2,3-Naphthylendihydrazin übergeführt:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2\\O.SO_2H.N_2H_4\end{matrix} + 2N_2H_4 = C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2\\NH.NH_2\end{matrix} + (N_2H_4)H_2SO_3.$$

Wie weiter oben schon allgemein bemerkt, ist auch zur Überführung von 2,3-Dioxynaphthalin in 2,1-Naphthylendihydrazin die Anwesenheit von Hydrazinsulfit nicht unbedingt erforderlich, jedoch sind dann die Ausbeuten wesentlich schlechter, als bei Anwesenheit von Hydrazinsulfit.

Was die Eigenschaften des 2,3-Naphthylendihydrazins anbelangt, so verhält es sich im allgemeinen vollkommen analog den primären Hydrazinen. Die freie Base bildet in reinem Zustande farblose Kristalle, die sich aber beim Verweilen an der Luft oberflächlich färben. Jede Hydrazinogruppe vermag wie im Phenylhydrazin ein Molekül einer einbasischen Säure zu binden:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2, HCl\\NH.NH_2, HCl\end{matrix} \qquad C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2\\NH.NH_2\end{matrix}, H_2SO_4.$$

Die Salze sind farblose Körper, die in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich sind. Eigentümlich ist die Unbeständigkeit

---

[1]) Wilhelm Deibel: Zur Kenntnis der Hydrazinverbindungen. Ing.-Diss., Heidelberg 1905. Druck von Karl Rössler.

des 2,3-Naphthylendihydrazins gegen Säuren. Die wäßrige Lösung der Salze trübt sich bald unter Abscheidung von Substanzen, die noch nicht näher untersucht wurden. Ein Beispiel für die Unbeständigkeit gegen Säuren bildet das Verhalten des Hydrazins beim Kochen mit 20 prozent. Salzsäure. Der Versuch wurde in der Erwartung unternommen, daß sich das 2,3-Naphthylendihydrazin, ebenso leicht, wie es sich bildet, auch wieder im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2\\NH.NH_2\end{matrix} + 2H_2O = C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2N_2H_4,$$

in 2,3-Dioxynaphthalin und Hydrazin hydrolysieren lassen würde. Die Reaktion verlief jedoch in der Weise, daß sich ein Molekül Ammoniak abspaltet unter Bildung eines Fünferringes, und zwar des Dihydro-2,3-Naphthylenazimids:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2\\NH.NH_2\end{matrix} = C_{10}H_6\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}NH + NH_3.$$

Da nun aber hydrierte Azimide äußerst unbeständig bezw. überhaupt nicht existenzfähig sind, so spaltet das Dihydronaphthylenazimid zwei Atome Wasserstoff, welche zur Bildung schwarzer Nebenprodukte Anlaß geben, ab unter Bildung des schon von Friedländer und Zarzewski[1]) beschriebenen 2,3-Naphthylenazimids:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}NH + C_{10}H_6\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}N + H_2.$$

Das so erhaltene 2,3-Naphthylenazimid war identisch mit dem nach den Angaben von Friedländer und Jarzewski aus 2,3-Naphthylendiamin und salpetriger Säure erhaltenen Produkt. Ich muß jedoch einige Angaben Friedländers über den Körper richtig stellen.

Dieser Forscher schreibt: „dessen farbloses salzsaures Salz schon durch Wasser unter Gelbfärbung dissoziiert wird, dasselbe kristallisiert aus Wasser in gelblichen Nädelchen."

Es muß jedoch heißen: dessen gelbes salzsaures Salz schon durch Wasser unter Entfärbung dissoziiert wird. Dasselbe kristallisiert aus Wasser in farblosen Nädelchen.

---

[1]) Ber. 27, 765.

Was das Verhalten gegen Oxydationsmittel anbelangt, so wird das Dihydrazin schon beim gelinden Erwärmen mit Fehlingscher Lösung oxydiert. Erhitzt man das Dihydrazin mit Kupfervitriollösung, so wird auch in diesem Falle, wie bei allen anderen primären aromatischen Hydrazinen, der dem Hydrazin zugrunde liegende Kohlenwasserstoff erhalten; auf diese Weise entsteht aus 2,3-Naphthylendihydrazin Naphthalin in recht guter Ausbeute:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2\\NH.NH_2\end{matrix} + O_2 = C_{10}H_8 + 2N_2 + 2H_2O.$$

Oxydirt man das Hydrazin mit Kupfervitriol in salzsaurer Lösung, so wird, entsprechend der Bildung von Chlorbenzol, aus Phenylhydrazin 2,3-Dichlornaphthalin erhalten:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2\\NH.NH_2\end{matrix} + 4O_2 + 2HCl = C_{10}H_6\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2N_2 + 4H_2O.$$

Bei dieser Reaktion scheinen jedoch noch andere Prozesse nebenher zu verlaufen, da auch nicht annähernd die berechneten Ausbeuten erhalten wurden.

Wird das Dihydrazin in ätherischer Lösung mit gefälltem Quecksilberoxyd in der Kälte oxydiert, so entsteht eine tief dunkelrote Lösung, ohne daß eine merkliche Gasentwicklung eintritt. Kristallisierte Produkte konnten bis jetzt noch nicht aus der Reaktionsmasse erhalten werden; möglich ist, daß ein Tetrazonderivat nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2\\NH.NH_2\end{matrix} + O_2 = C_{10}H_6\begin{matrix}NH.N\\\|\\NH.N\end{matrix} + 2H_2O.$$

Auch bei der Oxydation mit Jod konnten bis jetzt keine kristallisierten Produkte erhalten werden.

Die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 2,3-Naphthylendihydrazin entstehenden Körper habe ich bis jetzt noch nicht finden können. Läßt man bei niederer Temperatur auf eine wäßrige Lösung des salzsauren Salzes Natriumnitrit einwirken, so erhält man einen hellgelben, kristallinen Körper, in dem jedenfalls das Dinitrosoderivat des Hydrazins vorliegt. Das Nitrosoderivat zersetzt sich aber sehr bald unter Gasentwicklung in einen blauvioletten Körper.

Durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf eine wäßrige Lösung des salzsauren Salzes entsteht das Semicarbazid:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2\\NH.NH_2\end{matrix} + 2HCNO = C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH.CO.NH_2\\NH.NH.CO.NH_2\end{matrix}.$$

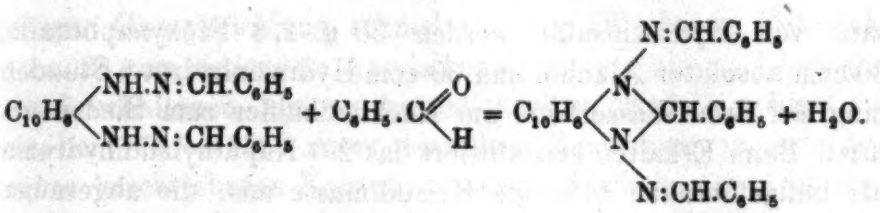
Der Körper ist in allen Lösungsmitteln unlöslich; ein salzsaures Salz scheint er auch nicht bilden zu können, da er schon beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Schwarzfärbung zersetzt wird. Das Phenylthiosemicarbazid, welches durch Erwärmen des freien Hydrazins mit Phenylsenföl in alkoholischer Lösung erhalten wird, ist ein schwer löslicher Körper von wenig hervortretenden Eigenschaften.

Mit Acetylaceton, Benzoylaceton und Benzoylessigester verbindet sich das Dihydrazin zu den entsprechenden Pyrazolen und Pyrazolonen. Diese Körper unterscheiden sich in ihrem Verhalten absolut nicht von den gewöhnlichen Pyrazolen bezw. Pyrazolonen, in denen nur ein heterocyclischer Ring mit dem Benzol- bezw. Naphthalinkern verbunden ist.

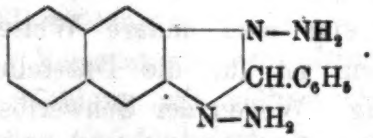
Mit Aldehyden und Ketonen verbindet sich das Dihydrazin leicht zu den entsprechenden Hydrazonen. Die Hydrazone der aliphatischen Aldehyde und Ketone oxydieren sich an der Luft sehr leicht zu rotbraun gefärbten Körpern. Die der aromatischen Aldehyde sind gelbe, sehr schön kristallisierende, an der Luft haltbare Substanzen. Am besten erhält man diese Körper durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des salzsauren Dihydrazins mit dem entsprechenden Aldehyd; man erhält so aus 2,3-Naphthylendihydrazin und Benzaldehyd das Dibenzylidenhydrazon:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2\\NH.NH_2\end{matrix} + 2C_6H_5.C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} = C_{10}H_6\begin{matrix}NH.N:CH.C_6H_5\\NH.N:CH.C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O.$$

Die Hydrazone des 2,3-Naphthylendihydrazins zeigen das eigentümliche Verhalten, daß sie sich noch mit einem weiteren Molekül Aldehyd zu kondensieren vermögen. So vermag sich an das Dibenzylidenhydrazon noch ein weiteres Molekül Benzaldehyd in der Weise anzulagern, daß die beiden Imidwasserstoffatome des Hydrazons mit dem Carbonylsauerstoff des Benzaldehyds unter Wasserbildung zusammentreten, während der Aldehydrest an die Stelle der beiden Imidwasserstoffatome unter Bildung eines Fünferringes tritt:



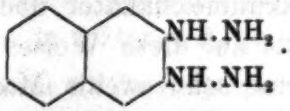
Die Körper sind Hydrazone des μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphthodihydroglyoxalins:



Die Eigenschaften dieser Hydrazone sind wenig hervorstechend; basische Eigenschaften konnten nicht beobachtet werden. Es sind gelbe kristalline Körper, die sich in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der höheren Kohlenwasserstoffe, außerordentlich schwer lösen.

Über die Einwirkung von Mineralsäuren anf diese Körper ist schon früher[1]) berichtet worden.

2,3-Naphthylendihydrazin,



30 g 2,3-Dioxynaphthalin werden mit 10 g Hydrazinsulfit in einer Reibschale innig verrieben. Dieses Gemisch wird in einem Kolben mit 15 ccm absolutem Alkohol und 30 ccm Hydrazinhydrat übergossen, und das Ganze auf einem siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach zwei- bis vierstündigem Kochen scheidet sich das gebildete 2,3-Naphthylendihydrazin als hellgelbbraune Kristallmasse ab. Zur Weiterführung der Reaktion wird noch 3—4 Stunden lang auf dem Wasserbade weiter erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man das Dihydrazin scharf ab, wäscht gut mit viel Alkohol nach und trocknet im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Kali. Man erhält so 20 g rohes 2,3-Naphthylendihydrazin = 57 % der Theorie.

Zur Darstellung des 2,3-Naphthylendihydrazins ohne Zu-

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 545 (1906).

satz von Hydrazinsulfit werden 30 g 2,3-Dioxynaphthalin, 30 ccm absoluter Alkohol und 30 ccm Hydrazinhydrat 6 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das 2,3-Naphthylendihydrazin als hellgelbbraune blättrige Kristallmasse aus, die abgesaugt, gut mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet wird. Ausbeute 10,5 g = 30 % der Theorie.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene 2,3-Naphthylendihydrazin ist für die Darstellung der Derivate meistens rein genug. Wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers in den meisten Lösungsmitteln ist es nicht angezeigt, eine weitere Reinigung größerer Mengen durch Umkristallisieren vorzunehmen; man suspendiert vielmehr das feingepulverte rohe 2,3-Naphthylendihydrazin in Wasser, fügt tropfenweise verdünnte Schwefel- oder Salzsäure hinzu, bis sich eben alles gelöst hat, filtriert und fällt die Lösung des schwefel- oder salzsauren Salzes mit konzentriertem Ammoniak. Das als schneeweiße, flockige Masse abgeschiedene 2,3-Naphthylendihydrazin wird scharf abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Das auf diese Weise gereinigte 2,3-Naphthylendihydrazin ist eine schneeweiße Masse, die sich an der Luft bald oberflächlich gelblich färbt.

Das 2,3-Naphthylendihydrazin ist, wie schon weiter oben gesagt, in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Merkwürdig ist, daß das aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisierte Hydrazin große Schmelzpunktdifferenzen zeigt, trotzdem sich durch eine Analyse Verunreinigungen nicht nachweisen lassen.

1 g Dihydrazin löst sich in ca. 300 ccm siedendem Benzol und kristallisiert daraus in feinen, fast weißen Nadeln, die bei 155°—156° unter heftiger Gasentwicklung und Schwärzung schmelzen. Aus Alkohol erhält man den Körper in kleinen rotbraunen Nadeln, die ebenfalls bei 155°—156° schmelzen. Die braune alkoholische Mutterlauge fluoresziert stark blau. Auch in siedendem Wasser ist das Dihydrazin verhältnismäßig leicht löslich, es kristallisiert beim Erkalten in kleinen rotbraunen Nadeln, die bei 167°—168° unter Schwärzung und

heftiger Gasentwicklung schmelzen. 1 g Dihydrazin löst sich in ca. 25 ccm siedendem Amylalkohol; die aus diesem Lösungsmittel erhaltenen kleinen bräunlichgelben Nadeln schmelzen erst bei 175°—176° unter denselben Erscheinungen, wie die vorher beschriebenen Kristallisationen. Auch in Äther ist das 2,3-Naphthylendihydrazin verhältnismäßig leicht löslich.

Gegen Oxydationsmittel ist der Körper recht unbeständig, wie alle primären Hydrazine. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden schon beim gelinden Erwärmen reduziert. Versetzt man die ätherische Lösung des Dihydrazins unter Kühlung mit gelbem Quecksilberoxyd, so färbt sich die Lösung tief dunkelrot, Gas wird fast gar nicht entwickelt. Die hierbei entstehenden Oxydationsprodukte sollen später untersucht werden. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das 2,3-Naphthylendihydrazin mit tief dunkelroter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe in Gelb um.

Fügt man zu einer salz- oder schwefelsauren Lösung des Dihydrazins Natriumnitritlösung, so erhält man zuerst einen hellgelben Niederschlag, der sich aber bald in ein dunkelrotbraunes Pulver verwandelt; auch die hierbei entstehenden Reaktionsprodukte sollen in späteren Arbeiten untersucht werden.

Analyse des 2,3-Naphthylendihydrazins.

0,1817 g Substanz gaben 0,4257 g CO_2 und 0,1001 g H_2O.
0,1736 g Substanz gaben 44,6 ccm N bei 17° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_4$ = 188,25:	Gefunden:
C	63,74	63,90 %
H	6,42	6,16 „
N	29,83	29,82 „
	99,99	99,88 %.

Salzsaures 2,3-Naphthylendihydrazin,

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH.NH_2, HCl\\NH.NH_2, HCl\end{cases}.$$

2 g fein gepulvertes rohes 2,3-Naphthylendihydrazin werden in 30 ccm Wasser suspendiert und tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis fast alles in Lösung gegangen ist. Die filtrierte Lösung wird dann in 30 ccm reine konzentrierte Salzsäure gegossen, wobei das salzsaure Salz sofort als schnee-

weißer kristalliner Niederschlag ausfällt. Das Salz wird scharf abgesaugt, mit halbverdünnter Salzsäure nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Schneeweiße, kristalline Masse, die sich beim Liegen oberflächlich gelb färbt. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure, unlöslich in absolutem Alkohol. Der Körper zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

0,1693 g Substanz gaben 31,6 ccm N bei 20° und 752 mm Druck.
0,2108 g Substanz gaben 0,2305 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_4Cl_2$ = 261,17:	Gefunden:
N	21,50	21,13 %
Cl	27,15	27,04 „ .

Das Salz ist sehr schwer verbrennlich.

Schwefelsaures 2,3-Naphthylendihydrazin,

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2\\NH.NH_2\end{matrix}, H_2SO_4.$$

2 g fein gepulvertes 2,3-Naphthylendihydrazin werden in 20 ccm Wasser suspendiert und so lange tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis fast alles mit schwach gelber Farbe in Lösung gegangen ist. Nach dem Filtrieren wird mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol versetzt, wobei das schwefelsaure Salz sich sofort als weiße blättrige Kristallmasse abscheidet. Man saugt ab, wäscht mit 50 prozent. Alkohol nach und trocknet im Vakuumexsikkator. Frisch dargestellt, bildet das Sulfat schneeweiße blättrige Kristalle, die sich bei längerem Liegen an der Luft oberflächlich gelb färben. Wie aus der Darstellungsweise hervorgeht, das schwefelsaure Salz leicht in Wasser löslich ist, gelingt es nur schwierig, das getrocknete Salz wieder in Wasser zu lösen. Das Salz ist unlöslich in Alkohol. Ebenso wie das salzsaure, zeigt auch das schwefelsaure Salz keinen scharfen Schmelzpunkt; es beginnt bei 120° sich unter Schwarzfärbung zu zersetzen, ist aber bei 200° noch nicht geschmolzen.

0,1704 g Substanz gaben 29,4 mm N bei 20° und 752 mm Druck.
0,1894 g Substanz gaben 0,1532 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4N_4S$ = 286,33:	Gefunden:
N	19,61	19,53 %
S	11,20	11,11 „ .

Pikrinsaures 2,3-Naphthylendihydrazin,

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2,\ C_6H_2(NO_2)_3.OH\\ NH.NH_2,\ C_6H_2(NO_2)_3.OH\end{matrix}.$$

Berechnete Mengen der beiden Komponenten wurden in heißer alkoholischer Lösung miteinander gemischt, wobei das Pikrat sofort ausfiel. Es wurde abgesaugt, getrocknet und dann aus Alkohol umkristallisiert. Dunkelmessinggelbe, metallisch glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

0,1710 g Substanz gaben 29,2 ccm N bei 12° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_{14}N_{10}$ = 646,54:	Gefunden:
N	20,27	20,11 %

Essigsaures 2,3-Naphthylendihydrazin,

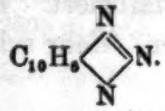
$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH.NH_2,\ CH_3.COOH\\ NH.NH_2,\ CH_3.COOH\end{matrix}.$$

Fein gepulvertes 2,3-Naphthylendihydrazin wird in siedendem Alkohol suspendiert und einige Kubikzentimeter Eisessig hinzugefügt, wobei fast alles in Lösung geht. Nach dem Filtrieren scheidet sich beim Erkalten das essigsaure Salz als feine, wollige, bräunlich gefärbte Nadeln aus. Schmelzp. 141° bis 142° unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Verhalten des 2,3-Naphthylendihydrazins beim Erhitzen mit Salzsäure.

2 g 2,3-Naphthylendihydrazin wurden in 60 ccm 15prozent. Salzsäure gelöst und die Lösung 8 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die zuerst wasserhelle Lösung färbte sich allmählich tief dunkelbraun unter Abscheidung schwarzer, kohliger Massen. Beim Erkalten schied sich auch noch eine graue kristalline Masse ab; es wurde abgesaugt und das Gemisch von grauer und schwarzer Substanz mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei nur die graue Substanz in Lösung ging. Nach dem Filtrieren wurde die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich ein weißer, flockiger Körper abschied, der sich bei weiterem Zusatz

von Salzsäure hellgelb färbte. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, wobei der Körper sich wieder entfärbte, und im Vakuumexsikkator getrocknet. Schmelzpunkt 185°—186°. Beim Umkristallisieren aus Wasser wurden feine weiße Nadeln erhalten, die bei 187° schmolzen. Der Körper zeigt die Eigenschaften des schon von Friedländer[1]) beschriebenen 2,3-Naphthylenazimids:



Die zuerst erhaltenen braunen Filtrate wurden zur Trockne gedampft und dann mit starker Natronlauge angerührt, wobei heftiger Geruch nach Ammoniak auftrat.

Verhalten des 2,3-Naphthylendihydrazins gegen Kupfervitriollösung.

5 g fein gepulvertes 2,3-Naphthylendihydrazin wurden in einer Lösung von 100 g Kupfervitriol in 300 ccm Wasser suspendiert und das Ganze zum Sieden erhitzt. Unter heftiger Gasentwicklung bildete sich Naphthalin, welches mit den Wasserdämpfen überging. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 10 Minuten lang Wasserdampf eingeleitet. Das übergetriebene Naphthalin wurde mit Äther aufgenommen; nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieben 3 g Naphthalin.

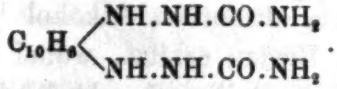
2,3-Dichlornaphthalin aus 2,3-Naphthylendihydrazin.

100 g Kupfervitriol wurden in 200 ccm siedendem Wasser und 500 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und hierzu eine Lösung von 5 g rohem 2,3-Naphthylendihydrazin in 500 ccm verdünnter Salzsäure langsam hinzutropfen lassen. Jeder Tropfen der Lösung bringt starke Stickstoffentwicklung und Abscheidung von metallischem Kupfer hervor; das gebildete 2,3-Dichlornaphthalin destilliert mit den Wasserdämpfen über und erstarrt im Kühler zu einer weißen kristallinen Masse. Der Rest des Dichlornaphthalins wird nach Beendigung der Re-

[1]) Ber. 27, 764.

aktion mit Wasserdampf übergetrieben. Das Dichlornaphthalin wird mit Äther aufgenommen und der Äther getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb 1 g Dichlornaphthalin, das aus Alkohol in weißen, glänzenden Blättchen kristallisiert und den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 120° zeigt.

Semicarbazid des 2,3-Naphthylendihydrazins,



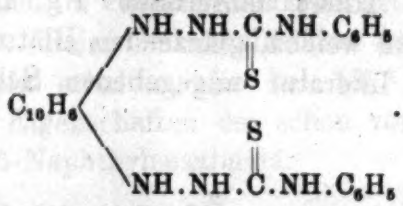
Rohes Naphthylendihydrazin wird in Wasser suspendiert, tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis sich eben alles gelöst hat und filtriert. Zu dieser wäßrigen Lösung von salzsaurem 2,3 Naphthylendihydrazin gibt man die berechnete Menge Kaliumcyanat in wäßriger Lösung, wobei das Semicarbazid sich sofort als dicker, weißer, flockiger Niederschlag abscheidet. Das Semicarbazid wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Der Körper ist unlöslich in den üblichen organischen Solventien und in Wasser. In verdünnter Salzsäure löst er sich beim Erwärmen unter Braunfärbung auf. Das Semicarbazid schmilzt bei 234°—235° unter Braunfärbung und Gasentwicklung.

Da die Substanz sich nicht umkristallisieren läßt, decken sich die Analysenzahlen nicht besonders gut mit den berechneten Prozentzahlen.

I. 0,1795 g Substanz gaben 0,3480 g CO_2 und 0,0833 g H_2O.
II. 0,1835 g Substanz gaben 0,3554 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.
0,1446 g Substanz gaben 38,1 ccm N bei 23° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2N_6 = 274,35$:	Gefunden: I.	II.
C	52,49	52,87	52,82 %
H	5,14	5,15	5,05 „
N	30,71	29,42	— „
O	11,66	—	— „
	100,00.		

Phenylthiosemicarbazid des 2,3-Naphthylendihydrazins,

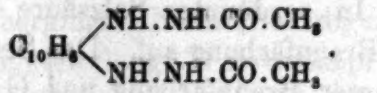


4 g 2,3-Naphthylendihydrazin und 6 g Phenylsenföl wurden zusammen mit 25 ccm absolutem Alkohol $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sich das Thiosemicarbazid allmählich kristallinisch abschied. Es bildet, aus Alkohol umkristallisiert, kleine, etwas bräunlich gefärbte, glänzende Kriställchen, die bei 166° unter Braunfärbung und lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper ist schwer löslich, auch in siedendem Alkohol.

0,1532 g Substanz gaben 0,1539 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{24}H_{22}N_6S_2$ = 458,53:	Gefunden:
S	19,98	13,79 %.

Diacetyl-2,3-Naphthylendihydrazin,



10 g feingepulvertes 2,3-Naphthylendihydrazin werden in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln allmählich in 50 g Essigsäureanhydrid eingetragen. Zuerst geht alles klar in Lösung, bei weiterem Eintragen scheidet sich allmählich das Diacetylderivat als weiße kristalline Masse ab. Steigt die Temperatur höher als 40°, so wird mit Wasser gekühlt. Ist alles Dihydrazin eingetragen, so wird noch 2 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen, dann abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 8 g.

1 g Diacetyl-2,3-Naphthylendihydrazin löst sich in ca. 37 ccm siedendem Alkohol und kristallisiert daraus in kleinen, harten, weißen Nadeln, die bei 231° unter Schwärzung und heftiger Gasentwicklung schmelzen. Aus heißem Wasser, in dem der Körper beträchtlich löslich ist, kristallisiert er in feinen, weißen Nadeln.

0,1672 g Substanz gaben 30,2 ccm N bei 16° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2N_4 = 272{,}28$:	Gefunden:
N	20,63	20,72 %.

Verbindungen des 2,3-Naphthylendihydrazins mit Aldehyden und Ketonen.

Benzyliden-2,3-Naphthylendihydrazon,

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH.N:CH.C_6H_5\\NH.N:CH.C_6H_5\end{cases}.$$

10 g feingepulvertes, rohes 2,3-Naphthylendihydrazin werden mit 500 ccm 95 prozent. Alkohol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und hierzu langsam eine Lösung von 11 g frisch destilliertem Benzaldehyd, gelöst in 100 ccm Alkohol, langsam hinzutropfen gelassen. Ist die größte Menge des Benzaldehyds hinzugegeben, so scheidet sich das Hydrazon als zitronengelbe, wollige Nadeln aus. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, gut mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute nahezu theoretisch.

Das Dihydrazon kann auch noch in der Weise dargestellt werden, daß 10 g fein gepulvertes 2,3-Naphthylendihydrazin in Wasser suspendiert werden; durch tropfenweisen Zusatz von Säure wird das Hydrazin in Lösung gebracht, die Lösung filtriert und mit der berechneten Menge Benzaldehyd kräftig geschüttelt. Das Hydrazon scheidet sich sofort als zitronengelber, flockiger Niederschlag ab. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und trocknet im Vakuumexsikkator. Ausbeute theoretisch.

Das Hydrazon wird am besten aus Benzol umkristallisiert; es kristallisiert daraus in feinen, verfilzten, zitronengelben Nadeln, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Benzylidenhydrazon ist nie ganz frei von dem später zu beschreibenden Dibenzylidenhydrazon des μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphthodihydroglyoxalins. Man kann diesen Körper darin nachweisen durch Behandeln des Gemenges mit Amylnitrit in

alkoholischer Lösung; das Dibenzylidenhydrazon des 2,3-Naphthylendihydrazins wird bei dieser Reaktion in einen in Alkohol leicht löslichen, roten Körper verwandelt, während das Dibenzylidenhydrazon des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphthodihydroglyoxalins unangegriffen zurückbleibt.

0,1927 g Substanz gaben 26,9 ccm N bei 25° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_4 = 364{,}31$:	Gefunden:
N	15,42	15,34 %

Reduktion des Benzyliden-2,3-Naphthylendihydrazons durch Zinkstaub und Eisessig.

Das Benzylidenhydrazon wurde in der vorher beim Benzylidenphenylhydrazon beschriebenen Weise reduziert. Nach dem Abblasen des Alkohols und Essigäthers mit Wasserdampf hatte sich ein dunkles Öl abgeschieden, welches beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Die noch saure Lösung wurde ausgeäthert und der Äther verdampft, wobei ein grauer Rückstand verblieb. Dieser gab nach dem Aufnehmen mit verdünnter Salzsäure und Versetzen mit Natriumnitritlösung einen dicken Niederschlag. Der Niederschlag bildete nach dem Umkristallisieren aus Wasser feine weiße Nädelchen vom Schmelzp. 187° des 2,3-Naphthylenazimids.[1]) Die saure ausgeätherte Lauge wurde nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge wiederum ausgeäthert; die feuchte ätherische Lösung ließ beim Einleiten von Kohlendioxyd einen weißen Niederschlag fallen, der nach Lösen in ein wenig konzentrierter Salzsäure und Umkristallisieren aus Alkohol weiße Blättchen des bei 255° schmelzenden salzsauren Benzylamins ergab.

m-Chlorbenzyliden-2,3-Naphthylendihydrazon,

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH.N:CH.C_6H_4.Cl\\NH.N:CH.C_6H_4.Cl\end{cases}$$

Fein gepulvertes 2,3-Naphthylendihydrazin wird in siedendem Alkohol gelöst und etwas weniger, als die berechnete

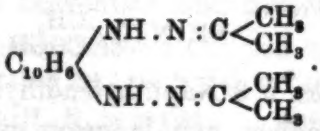
[1]) A. a. O.

Menge m-Chlorbenzaldehyd in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Es geht alles in Lösung und nach dem Filtrieren scheidet sich beim Erkalten das Hydrazon als feine, gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 192°—193° aus. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol.

0,1233 g Substanz gaben 14 ccm N bei 25° und 761 mm Druck.
0,3152 g Substanz gaben 0,2104 g AgCl.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4Cl_2 = 433{,}20$:	Gefunden:
N	12,96	12,68 %
Cl	16,37	16,52 „.

Acetonhydrazon des 2,3-Naphthylendihydrazins,

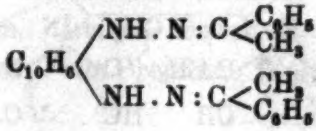


Fein gepulvertes 2,3-Naphthylendihydrazin wird mit überschüssigem Aceton übergossen; es tritt sofort Reaktion ein unter heftigem Aufkochen des Acetons. Beim Erkalten kristallisiert ein Teil des Kondensationsproduktes aus; den Rest gewinnt man durch Fällen mit Wasser. Man erhält das Hydrazon ebenfalls, jedoch nicht so rein, wie nach der vorhergehenden Bildungsweise, durch Schütteln einer wäßrigen Lösung von 2,3-Naphthylendihydrazin mit Aceton. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Acetonhydrazon des 2,3-Naphthylendihydrazins kristallisiert aus Alkohol in schönen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 145°—146°. Der Körper ist leicht löslich in den üblichen organischen Solventien, unlöslich in Wasser. An der Luft ist das Hydrazon wenig haltbar; es färbt sich bald rot und hat sich nach einigen Wochen in eine rotbraune Masse verwandelt.

0,1696 g Substanz gaben 29,8 ccm N bei 16° und 769 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_4 = 268{,}31$:	Gefunden:
N	20,93	20,73 %.

Acetophenonhydrazon des 2,3-Naphthylendihydrazins,

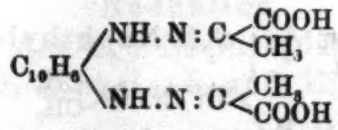


Der Körper kristallisiert beim Zusammenmischen der siedenden alkoholischen Lösungen der beiden Komponenten in braungelben Blättchen vom Schmelzp. 144°. Schwer löslich in Alkohol.

0,1932 g Substanz gaben 25,2 ccm N bei 26° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4$ = 302,34:	Gefunden:
N	14,31	14,28 %

Brenztraubensäurehydrazon des 2,3-Naphthylendihydrazins,



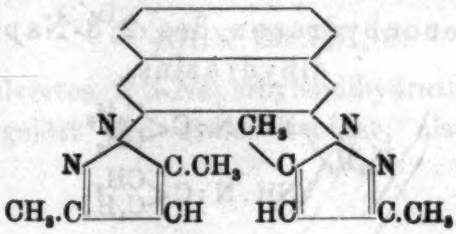
Fein gepulvertes, 2,3-Naphthylendihydrazin wird in siedendem Alkohol suspendiert und langsam die berechnete Menge Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Das Hydrazon scheidet sich sofort aus. Nach dem Absaugen wird es noch einmal mit Alkohol ausgekocht. Feine, gelbe, verfilzte Nadeln, die bei 180° unter Braunfärbung und Gasentwicklung schmelzen. Der Körper ist unlöslich in den üblichen organischen Solventien. Er löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Man erhält das Hydrazon auch als gelben, flockigen Niederschlag beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des salzsauren 2,3-Naphthylendihydrazins mit wäßriger Brenztraubensäurelösung.

0,1740 g Substanz gaben 26,6 ccm N bei 24° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_4$ = 328,28:	Gefunden:
N	17,11	16,98 %

Pyrazole und Pyrazolone aus 2,3-Naphthylendihydrazin.

2,3-Naphthylendi-3,5-Dimethylpyrazol,



3 g fein gepulvertes 2,3-Naphthylendihydrazin werden in 20 ccm 95 prozent. Alkohol suspendiert und 3,5 g Acetylaceton hinzugefügt; es tritt sofort heftige Reaktion unter Erwärmung ein, indem alles mit brauner Farbe in Lösung geht. Zur Beendigung der Reaktion wird noch eine Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmasse wird dann in Wasser gegossen, das Ausgeschiedene abgesaugt, getrocknet und aus Ligroin oder Äther umkristallisiert. Man erhält das Pyrazol aus beiden Lösungsmitteln in feinen, etwas gelblich gefärbten Nadeln, die bei 126°—127° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in den üblichen, organischen Solventien und in verdünnten Säuren.

0,1645 g Substanz gaben 0,4582 g CO_2 und 0,0901 g H_2O.
0,2106 g Substanz gaben 34 ccm N bei 25° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_4$ = 316,31:	Gefunden:
C	75,88	75,97 %
H	6,37	6,13 „
N	17,76	17,79 „
	100,01	99,89 %.

Pikrinsaures 2,3-Naphthylendi-3,5-Dimethylpyrazol, $C_{20}H_{20}N_4[C_6H_2(NO_2)_3.OH]_2$.

Das Salz wird erhalten durch Zusammenmischen der berechneten Mengen der beiden Komponenten in ätherischer Lösung. Es kristallisiert langsam in schön gelben Blättchen vom Schmelzp. 187°—188° aus.

0,1808 g Substanz gaben 28 ccm N bei 13° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{32}H_{28}O_{14}N_{10}$ = 774,60:	Gefunden:
N	18,13	18,22 %.

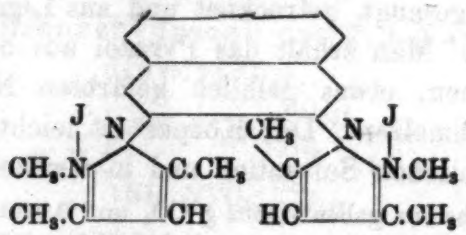
Salzsaures 2,3-Naphthylendi-3,5-Dimethylpyrazol, $C_{20}H_{20}N_4$, 2HCl.

Das Salz wird als weißer, flockiger Niederschlag beim Einleiten von Salzsäure in die trockene ätherische Lösung des Pyrazols erhalten. Leicht löslich in Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser; von reinem Wasser wird das Salz hydrolysiert.

0,1880 g Substanz gaben 28,4 ccm N bei 15° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_4Cl_2$ = 389,23:	Gefunden:
N	14,43	14,52 %.

Dijodmethylat des 2,3-Naphthylendi-3,5-Dimethylpyrazols,

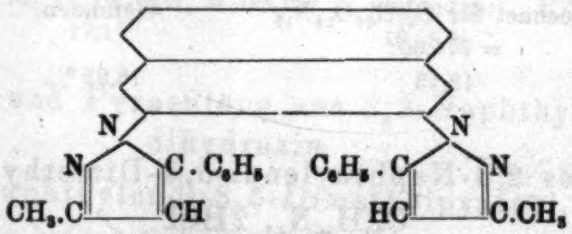


3 g Pyrazol werden mit 10 ccm Jodmethyl 8 Stunden lang in der Bombe auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten ist die Bombe mit einem Brei gelblicher Kristalle ausgefüllt; es wird abgesaugt, gut mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet der Körper kleine, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 225°. Schwer löslich in Alkohol.

0,3454 g Substanz gaben 0,2707 g AgJ.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_4J_2$ = 600,06:	Gefunden:
J	42,28	42,35 %.

2,3-Naphthylendi-3-Methyl-5-Phenylpyrazol,



5 g 2,3-Naphthylendihydrazin werden in alkoholischer Suspension mit 9 g Benzoylaceton versetzt und die Mischung so lange am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Filtrieren kristallisiert das Pyrazol beim Erkalten in kleinen,

weißen Kristallen vom Schmelzp. 191°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

0,1830 g Substanz gaben 21,2 ccm N bei 24° und 753 mm Druck.
0,1453 g Substanz gaben 0,4344 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{24}N_4$ = 440,34:	Gefunden:
C	81,75	81,54 %
H	5,49	5,20 „
N	12,75	12,87 „.
	99,99	99,61 „.

Pikrinsaures 2,3-Naphthylendi-3-Methyl-5-Phenylpyrazol, $C_{30}H_{24}N_4[C_6H_2(NO_2)_3.OH]_2$.

Die berechneten Mengen der beiden Komponenten werden in heißer alkoholischer Lösung zusammengemischt; beim Erkalten kristallisiert das Salz in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 200° aus.

I. 0,1884 g Substanz gaben 25,9 ccm N bei 17° und 751 mm Druck.

II. 0,1787 g Substanz gaben 24,6 ccm N bei 17° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $C_{42}H_{30}O_{14}N_{10}$ = 898,63:	Gefunden: I.	II.
N	15,62	15,76	15,78 %.

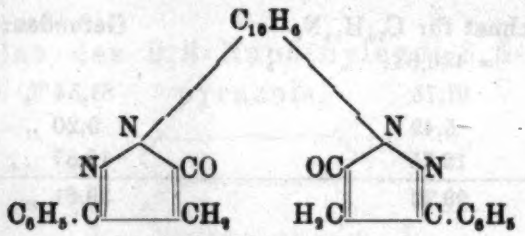
Salzsaures 2,3-Naphthylendi-3-Methyl-5-Phenylpyrazol, $C_{30}H_{24}N_4$, 2 HCl.

Das Pyrazol wird in möglichst wenig heißer, verdünnter Salzsäure gelöst; beim Erkalten kristallisiert das Salz in kleinen, weißen, verfilzten Nadeln aus.

0,1752 g Substanz gaben 16,6 ccm N bei 15° und 761 mm Druck.

	Berechnet für $C_{30}H_{26}N_4Cl_2$ = 513,26:	Gefunden:
N	10,94	11,11 %.

2,3-Naphthylendi-3-Phenylpyrazolon,



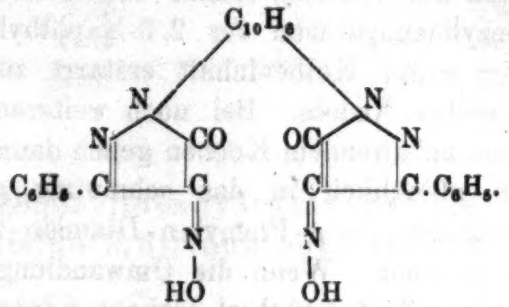
10 g 2,3-Naphthylendihydrazin werden mit 20 g Benzoylessigester vermischt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Zuerst verflüssigt sich die Masse mit brauner Farbe, um nach einiger Zeit zu einem gelblichbraunen Kristallkuchen zu erstarren. Zur Entfernung von in Alkohol löslichen Verunreinigungen wird die ganze Masse mit 250 ccm Alkohol ausgekocht, abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 20 g = 85 % der Theorie. Hellgelbes Pulver. Sehr schwer löslich in fast allen organischen Solventien, mit Ausnahme von Eisessig und Anilin. Zur Reinigung wird in heißem Eisessig gelöst, mit Wasser bis zur Trübung versetzt und erkalten gelassen; oder man löst in heißem Anilin und fällt die wieder erkaltete Lösung mit Äther. In beiden Fällen undeutlich kristallinisches, gelbbraunes Kristallpulver, vom Schmelzp. 245°.

I. 0,1501 g Substanz gaben 16,4 ccm N bei 19° und 761 mm Druck.

II. 0,1510 g Substanz gaben 16,2 ccm N bei 15° und 763 mm Druck.

	Berechnet für $C_{28}H_{20}O_2N_4$ = 444,31:	Gefunden: I.	II.
N	12,64	12,58	12,62 %.

Isonitroso-2,3-Naphthylendi-3-Phenylpyrazolon,



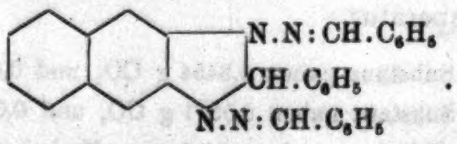
5 g Pyrazolon werden in 200 ccm siedendem Eisessig gelöst und in eine Lösung von 10 g Natriumnitrit in 500 ccm Wasser gegossen. Die Isonitrosoverbindung fällt sofort als dicker, orangeroter Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Ausbeute 5 g = 88 % der Theorie. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Aus Benzol erhält man sehr feine, rotbraune Nadeln vom Schmelzp. 222°. Aus Aceton kleine, glänzende, rotbraune Kriställchen.

0,1762 g Substanz gaben 25,2 ccm N bei 12° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{28}H_{18}O_4N_6$ = 502,38:	Gefunden:
N	16,77	16,84 %.

Körper vom Typus des μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphthodihydroglyoxalins.

Dibenzylidenhydrazon des μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphthodihydroglyoxalins,



20 g fein gepulvertes rohes 2,3-Naphthylendihydrazin werden mit 400 ccm 95prozent. Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und hierzu eine Lösung

von 40 g Benzaldehyd in 50 ccm Alkohol langsam hinzufließen gelassen. Zuerst geht alles mit braunroter Farbe in Lösung, bis sich bei weiterem Zufluß von Benzaldehyd plötzlich das Dibenzylidenhydrazon des 2,3-Naphthylendihydrazins abscheidet; der ganze Kolbeninhalt erstarrt zu einem Brei feiner zitronengelber Nadeln. Bei noch weiterem Zusatz von Benzaldehyd und anhaltendem Kochen gehen dann die zitronengelben Nadeln allmählich in das schmutzig gelb gefärbte Dibenzylidenhydrazon des μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphthodihydroglyoxalins über. Wenn die Umwandlung beendet ist, was leicht an dem Farbenwechsel erkannt werden kann, wird abgekühlt, abgesaugt, gut mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute 45 g = 94 % der Theorie.

Nimmt man zur Darstellung des Körpers gereinigtes 2,3-Naphthylendihydrazin, so bedarf es zur Umwandlung des primär gebildeten Dibenzylidenhydrazons des 2,3-Naphthylendihydrazins in das Glyoxalinderivat eines viel größeren Überschusses von Benzaldehyd und eines viel längeren Kochens. Mit welchen Verunreinigungen des rohen 2,3-Naphthylendihydrazins diese merkwürdige Erscheinung zusammenhängt, konnte noch nicht erkannt werden.

Zur Reinigung wird der Körper aus siedendem Xylol umkristallisiert. Man erhält ihn so in feinen gelben Nadeln, die bei 227°—228° unter Bräunung und Gasentwicklung schmelzen. Das Hydrazon ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in siedendem Benzol und Toluol. 1,6 g lösen sich in 60 ccm siedendem Xylol, beim Erkalten kristallisieren wieder 1,4 g aus. 1 g löst sich also in 37 ccm siedendem Xylol und in 3 Liter Xylol von Zimmertemperatur.

I. 0,1810 g Substanz gaben 0,5454 g CO_2 und 0,0881 g H_2O.

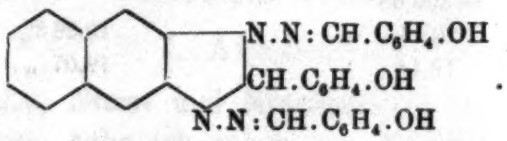
II. 0,1830 g Substanz gaben 0,5511 g CO_2 und 0,0941 g H_2O.

I. 0,2141 g Substanz gaben 23,7 ccm N bei 22° und 755 mm Druck.

II. 0,1712 g Substanz gaben 18 ccm N bei 15° und 768 mm Druck.

	Berechnet für $C_{31}H_{24}N_4$ = 452,34:	Gefunden: I.	II.
C	82,24	82,18	82,13 %
H	5,35	5,41	5,71 „
N	12,42	12,46	12,45 „
	100,01	100,05	100,29 %.

Di-o-Oxybenzylidenhydrazon des μ-o-Oxyphenyl-n-Diamido-2,3-Naphthodihydroglyoxalins,



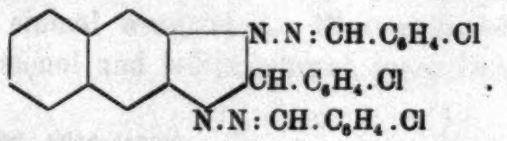
2,3-Naphthylendihydrazin wird in siedender alkoholischer Suspension mit einem Überschuß von Salicylaldehyd längere Zeit gekocht. Das Glyoxalinderivat scheidet sich als zitronengelbes Kristallpulver aus. Es wird abgesaugt und zur Reinigung noch einmal mit Alkohol ausgekocht. Sehr schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln, leicht in Alkalien mit gelber Farbe. Schmelzp. 242° unter Gasentwicklung.

I. 0,1170 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 27° und 753 mm Druck.

II. 0,1102 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 25° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{31}H_{24}O_2N_4$ = 500,34:	Gefunden: I.	II.
N	11,22	11,03	11,45 %.

Di-m-Chlorbenzylidenhydrazon des μ-Phenyl-n-Diamido-2,8-Naphthodihydroglyoxalins,



9 g 2,3-Naphthylendihydrazin werden in 300 ccm siedendem 95 prozent. Alkohol suspendiert und langsam eine Lösung von 22 g m-Chlorbenzaldehyd in 50 ccm Alkohol hinzugefügt;

das Glyoxalinderivat scheidet sich bald aus. Zur Beendigung der Reaktion wird noch eine Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und noch einmal mit Alkohol ausgekocht. Ausbeute 24 g = 91 % der Theorie. Gelbes kristallines Pulver vom Schmelzp. 218°. Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Solventien.

0,1456 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 25° und 749 mm Druck.
0,2707 g Substanz gaben 0,2087 g AgCl.

	Berechnet für $C_{21}H_{11}N_4Cl_3$ = 555,68:	Gefunden:
N	10,11	10,26 %
Cl	19,14	19,07 „.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

72. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen;

von

Theodor Curtius.

I. Abhandlung.

Versuche, Nitro- und Nitrosokörper mit Hydrazinhydrat zu reduzieren, habe ich schon vor längerer Zeit im Kieler Universitätslaboratorium ausführen lassen. R. von Rothenburg hat dort zuerst einige allerdings nur vorläufige Versuche über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isonitrosopyrazolone[1]), Acetoxim und Benzaldoxim, sowie auf Nitrobenzol, Nitrosodiphenylamin und p-Nitrosodimethylanilin[2]) angestellt. Die Oximgruppe (NOH″) erlitt hierbei keine Reduktion, sondern wurde einfach durch die Hydrazidogruppe (NNH_2″) ersetzt:

$(CH_3)_2C:NOH \longrightarrow (CH_3)C:NNH_2$
Acetoxim — Dimethylmethylenhydrazin

$C_6H_5CH:NOH \longrightarrow C_6H_5CH:NNH_2$
Benzaldoxim — Benzalhydrazin.

Nitrobenzol wurde von Hydrazinhydrat beim Stehen langsam, rascher beim Erhitzen in alkoholischer Lösung unter Stickstoffentwicklung zu Anilin reduziert:

$$2\,C_6H_5NO_2 + 3\,N_2H_4 = 2\,C_6H_5NH_2 + 3\,N_2 + 4\,H_2O.$$

Die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin hat Bollenbach[3]) im Heidelberger Universitätslaboratorium später durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Hydrazinhydrat im Rohr bei 125° noch einmal ausgeführt. Ebenso erhielt Bollenbach aus o-Nitrophenol und p-Nitrophenol durch Erhitzen mit Hydr-

[1]) Ber. 26, 2056 (1893).

[2]) Ebenda 2060.

[3]) Hermann Fr. Bollenbach: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4-Dinitrobenzoesäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von K. Rössler.

azinhydrat in der Bombe wenig über 100° die entsprechenden Amidophenole.

Bollenbach gelang es trotz zahlreicher Versuche nicht, m- oder p-Nitrobenzoesäure durch anhaltende Einwirkung von Hydrazinhydrat unter Druck bei 125° zu reduzieren. Die Nitrosäuren wurden unverändert zurückerhalten. Wohl aber konnte Hoesch[1]) die Nitrogruppe der β-Nitrophtalsäure durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Ester in die Amidogruppe überführen.

v. Rothenburg hat auch zuerst p-Nitrosodimethylanilin durch Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung zu p-Amidodimethylanilin reduziert:

$$\underset{\text{p-Nitrosodimethylanilin}}{NO.C_6H_4.N(CH_3)_2} \longrightarrow \underset{\text{p-Amidodimethylanilin.}}{NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2}$$

Es gelang ihm weiter, aus Diphenylnitrosamin unsymmetrisches Diphenylhydrazin zu erhalten,

$$\underset{\text{Diphenylnitrosamin}}{NO.N(C_6H_5)_2} \longrightarrow \underset{\text{Diphenylhydrazin}}{NH_2.N(C_6H_5)_2}$$

so daß also die am Stickstoff befindliche Nitrosogruppe durch Hydrazin reduziert werden kann. Bei letzterer Reaktion wurde aber auch Diphenylamin regeneriert.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Nitrosodimethylanilin habe ich noch zweimal untersuchen lassen. Hans Clemm[2]) und später Reinhold Korte[3]) bestätigten die Bildung von p-Amidodimethylanilin, außerdem erhielten sie aber durch sanfte Reduktion mit dem verdünntem Hydrat das zuerst von Schraube[4]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrosodimethylanilin dargestellte Tetramethyldiaminoazoxybenzol:

$$\underset{\text{Nitrosodimethylanilin}}{2\,NO.C_6H_4.N(CH_3)_2} \longrightarrow \underset{\text{Tetramethyldiaminoazoxybenzol.}}{(CH_3)_2N.C_6H_4.N\underset{\diagdown O \diagup}{\text{——}}N.C_6H_4.N(CH_3)_2}$$

Clemm wies ferner nach, daß durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrosodimethylanilin, wie durch Alkalien, Dimethylamin abgespalten wird, allerdings nur in sehr geringen Mengen.

---

[1]) Alfred Hoesch: Über β-Nitro- und β-Amidophtalhydrazid. Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von K. Rössler.

[2]) Bisher nicht veröffentlicht, auch nicht in Dissertationen.

[3]) Desgl. [4]) Ber. 8, 619 (1875).

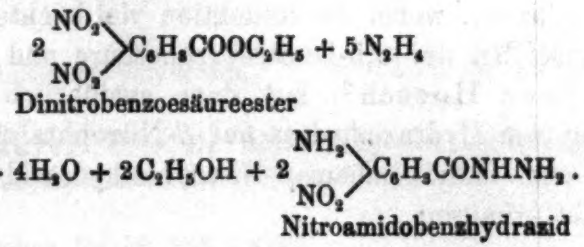
Bollenbach[1]) hat dann Hydrazinhydrat besonders auf Dinitroverbindungen einwirken lassen. Dabei ergab sich die bemerkenswerte Tatsache, daß alkoholisches Hydrazinhydrat ein sehr bequemes Mittel ist, Dinitroverbindungen in Nitroamidoverbindungen überzuführen. Aus einer Lösung von 1,3-Dinitrobenzol fällt schon nach wenigen Augenblicken in der Kälte m-Nitranilin aus:

m-Dinitrobenzol m-Nitranilin.

Dagegen ist es bisher niemals gelungen, eine Nitroamidoverbindung durch stärkere Einwirkung von Hydrazinhydrat zu einer Diamidoverbindung zu reduzieren. Riedel[2]) hat diese Versuche mit 3,5-Nitroamidobenzhydrazid auszuführen sich bemüht.

In ausführlicher Weise haben Adolf Riedel[3]) und dann Hermann Bollenbach[4]) auf meine Veranlassung die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3,5-Dinitrobenzoesäure, bzw. 2,4-Dinitrobenzoesäure untersucht. In den nachfolgenden Abhandlungen sind diese Versuche zusammengestellt.

Riedel hat aus 3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester zunächst das Hydrazid der 3,5-Dinitrobenzoesäure erhalten, indem er Hydrazinhydrat auf eine verdünnte alkoholische Lösung des Esters einwirken ließ. Durch Anwendung von Hydrazinhydrat in großem Überschuß auf den in wenig absolutem Alkohol gelösten Ester dagegen gelang es ihm, das Hydrazid der 3,5-Nitroamidobenzoesäure darzustellen:



Dinitrobenzoesäureester Nitroamidobenzhydrazid

---

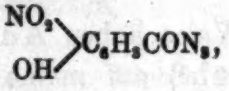
[1]) a. a. O.

[2]) Siehe die nachfolgende Abhandlung.

[3]) Adolf Riedel: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.

[4]) a. a. O.

Zur genaueren Aufklärung dieser Reaktion reduzierte Riedel dann 3,5-Dinitrobenzoesäure selbst, indem er ihre absolut alkoholische Lösung mit der dreifachen Menge Hydrazinhydrat mehrere Tage lang kochte. Dabei konnte er zwei Zwischenstufen beobachten: das Diammoniumsalz der Dinitrobenzoesäure, $(NO_2)_2C_6H_3COON_2H_5$, und das Diammoniumsalz der Nitroamidobenzoesäure, $(NH_2)(NO_2)C_6H_3COON_2H_5$. Aus letzterem Diammoniumsalz wurde die Nitroamidobenzoesäure in Freiheit gesetzt und mit alkoholischer Salzsäure in ihren Ester übergeführt. Durch 24stündiges Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung gab dieser das oben erwähnte Nitroamidobenzhydrazid, welches mit Aldehyden und Ketonen gut kristallisierende Kondensationsprodukte lieferte und sich durch salpetrige Säure in ein Azid überführen ließ, welchem die Konstitution eines Nitrooxybenzazids,

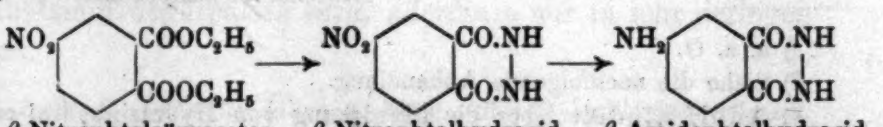


zugeschrieben werden konnte.

Sämtliche Versuche, 3,5-Dinitrobenzoesäure durch Hydrazinhydrat zur Diamidobenzoesäure zu reduzieren oder aus Nitroamidobenzhydrazid Diamidobenzhydrazid darzustellen, verliefen resultatlos.

Als Bollenbach[1]) 2,4-Dinitrobenzoesäure der Einwirkung von Hydrazinhydrat unterwarf, zeigten sich die analogen Erscheinungen, welche Riedel bei der 3,5-Dinitrobenzoesäure beobachtet hatte. 2,4-Dinitrobenzoesäure wurde zur 2-Nitro-4-Amidobenzoesäure, ihr Ester zum entsprechenden Nitroamidoester reduziert, wobei die Reduktion viel leichter und schneller verlief, als bei der 3,5-Dinitrobenzoesäure und deren Ester.

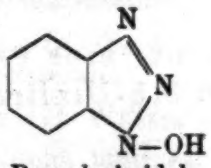
Alfred Hoesch[2]) hat dann ausführlich auch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf β-Nitrophtalsäureester untersucht und dabei neben β-Nitrophtalhydrazid β-Amidophtalhydrazid erhalten:



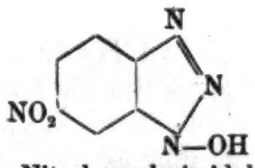
β-Nitrophtalsäureester β-Nitrophtalhydrazid β-Amidophtalhydrazid.

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

Eine sehr bemerkenswerte Untersuchung hat endlich auch Max Mayer[1]) über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin geliefert. Curtius und Dedichen[2]) hatten Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Chlor- oder Bromdinitrobenzol und ebenso auf Pikrylchlorid[3]) einwirken lassen; dabei trat keine Reduktion, auch keine partielle der zwei, bezw. drei Nitrogruppen ein. Durch Ersatz der Halogenatome entstanden Dinitro-, bezw. Trinitrophenylhydrazin. Max Mayer untersuchte das 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin genauer und fand, daß, wenn man diese Verbindung mit alkoholischem Hydrazinhydrat kocht und die tiefrote Lösung mit Salzsäure behandelt, ein Derivat der von Nietzki und Braunschweig[4]) und von Zincke und Schwarz[5]) durch Einwirkung von Alkali auf o-Nitrophenylhydrazine dargestellten „Azimidole" und zwar das m-Nitrobenzolazimidol sich bildet:

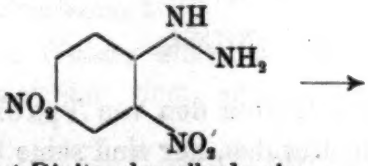


Benzolazimidol

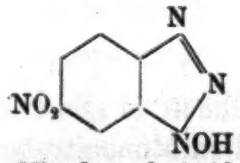


m-Nitrobenzolazimidol.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrobenzolhydrazine tritt also überhaupt keine Reduktion der Nitrogruppen ein, sondern es kommt nur die alkalische Wirkung der Base in einem Vorgang der Orthokondensation zur Geltung:



1,2,4-Dinitrophenylhydrazin



m-Nitrobenzolazimidol.

[1]) Max Mayer: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.

[2]) Dies. Journ. [2] 50, 258 (1894).

[3]) Vergl. auch Purgotti, Gazz. chim. 24, I, 112 (1894).

[4]) Ber. 27, 3381 (1894).

[5]) Ann. Chem. 311, 329 (1900).

73. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen;

von

Theodor Curtius.

II. Abhandlung.

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester;

von

Adolf Riedel.[1])

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf eine verdünnte, absolut alkoholische Lösung von 3,5-Dinitrobenzoesäureester.

Läßt man auf die Lösung von 3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester in der zehnfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols Hydrazinhydrat in kleinem Überschuß einwirken, so entsteht durch Kochen in guter Ausbeute das schön kristallisierende 3,5-Dinitrobenzhydrazid,

$$\begin{matrix}(3)\,NO_2\\(5)\,NO_2\end{matrix}\Big\rangle C_6H_3CONHNH_2.$$

Es ähnelt in seinen Eigenschaften den von Trachmann[2]) dargestellten Mononitrobenzhydraziden, nur sind seine basischen Eigenschaften durch den Eintritt einer zweiten Nitrogruppe noch mehr abgeschwächt, so daß es mit Säuren keine Salze mehr gibt, dafür aber ein ziemlich beständiges Natronsalz. Mit Aldehyden, Ketonen oder Essigsäureanhydrid bildet es leicht gut kristallisierende Kondensationsprodukte.

---

[1]) Adolf Riedel: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester. Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.

[2]) Dies. Journ. [2] 51, 165 (1895).

Läßt man auf die verdünnte essigsaure Lösung des Hydrazids eine Natriumnitritlösung im Überschuß einwirken, so scheidet sich sofort Dinitrobenzazid, $(NO_2)_2C_6H_3CON_3$, aus.

Kocht man das Azid mit überschüssigem Anilin, so entsteht das Anilid der Dinitrobenzoesäure, $(NO_2)_2C_6H_3CONHC_6H_5$.

Erhitzt man das Azid mit absolutem Alkohol, so löst es sich vollständig mit gelber Farbe auf. Das beim Eindampfen zurückbleibende Öl ist als Dinitrophenyläthylurethan, $(NO_2)_2C_6H_3NHCOOC_2H_5$, anzusprechen. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird es zu Dinitranilin verseift. Erhitzt man das Azid mit über Natrium destilliertem Methylalkohol, so ist keinerlei Gasentwicklung nachzuweisen, sondern es spaltet in einer bisher noch bei keinem Azid beobachteten, eigentümlichen Weise Stickstoffwasserstoffsäure ab. Es entsteht an Stelle des zu erwartenden Urethans der Methylester der Dinitrobenzoesäure:

$$\underset{\text{Dinitrobenzazid}}{(NO_2)_2C_6H_3CON_3} + CH_3OH = \underset{\text{Dinitrobenzoesäuremethylester.}}{(NO_2)_2C_6H_3COOCH_3} + N_3H$$

Auch gegen Wasser verhält sich 3,5-Dinitrobenzazid eigentümlich. Kocht man es damit, so löst es sich zum größten Teile unter reichlicher Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung mit gelber Farbe auf, und beim Erkalten kristallisieren rotgelbe Nädelchen aus, die nach ihren Eigenschaften Dinitranilin[1]) sind:

$$\underset{\text{Dinitrobenzazid}}{(NO_2)_2C_6H_3CON_3} + H_2O = CO_2 + N_2 + \underset{\text{Dinitranilin.}}{(NO_2)_2C_6H_3NH_2}$$

Der in Wasser unlösliche Rückstand entspricht in seiner Zusammensetzung dem erwarteten sym. Bis-Dinitrophenylharnstoff:

$$2\,(NO_2)_2C_6H_3CON_3 + H_2O = \underset{\text{Bis-Dinitrophenylharnstoff.}}{\begin{matrix}(NO_2)_2C_6H_3NH\\(NO_2)_2C_6H_3NH\end{matrix}\!\!>\!CO} + CO_2 + 2\,N_2$$

Dinitrobenzazid

Struve und Radenhausen[2]) erhielten durch Nitrieren von sym. m-Nitrodiphenylharnstoff ein Tetranitrophenylcarbamid. Ob dieses mit obigem Harnstoff identisch ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Beim Kochen mit Wasser wird

---

[1]) Bader, Ber. 24, 1654 (1891).

[2]) Dies. Journ. [2] 52, 230 (1895).

also das Azid zum Teil zum entsprechenden Amin verseift. Erhitzt man Bis-Dinitrophenylharnstoff mit konzentrierter Salzsäure auf 150°, so wird er in der bekannten Weise unter Bildung von Dinitranilin gespalten:

$$\begin{matrix}(NO_2)_2C_6H_3NH\\(NO_2)_2C_6H_3NH\end{matrix}\!\!>CO + H_2O = 2(NO_2)_2C_6H_3NH_2 + CO_2$$

Bis-Dinitrophenylharnstoff — Dinitranilin.

Zur Charakterisierung des so erhaltenen 3,5-Dinitranilins wurde das bereits an der Luft dissoziierende salzsaure Salz und die schön kristallisierende Monoacetylverbindung dargestellt.

Durch Einwirkung von Jod auf Dinitrobenzhydrazid bildet sich Bis-Dinitrobenzoylhydrazin,

$$(NO_2)_2C_6H_3CONHNHCOC_6H_3(NO_2)_2.$$

Dieses Dihydrazid hat keine basischen Eigenschaften mehr, sondern verhält sich wie eine zweibasische Säure, die beständige Salze zu bilden vermag, indem beide Imidwasserstoffatome z. B. gegen Natrium ersetzbar sind. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich auf und wird durch Wasser wieder ausgefällt. Versuche, es durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr zu spalten, führten nicht zum Ziel. Im letzteren Falle bildete sich eine rotgelbe Lösung von phenolähnlichem Geruch, welche, mit Benzaldehyd geschüttelt, kein Benzaldazin mehr gab. Erhitzt man indes das Dihydrazid mit alkoholischer Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden lang auf 100°, so wird es zerlegt, und zwar in Hydrazin, das als Benzaldazin vom Schmelzpunkt 93° nachgewiesen wurde, und in Dinitrobenzol vom Schmelzp. 90°, indem sich aus der zunächst entstehenden Dinitrobenzoesäure Kohlendioxyd abspaltet.

Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat auf eine konzentrierte, absolut alkoholische Lösung von 3,5-Dinitrobenzoesäureester.

Löst man Dinitrobenzoesäureester in wenig absolutem Alkohol unter Erwärmen auf und fügt hierauf Hydrazinhydrat in großem Überschuß hinzu, so tritt sofort unter heftigem Auf-

schäumen Dunkelrotfärbung der Flüssigkeit ein. Während 24stündigem Kochen am Rückflußkühler scheidet sich ein gelbroter, fein kristallinischer Körper aus, der, aus heißem Wasser umkristallisiert, rotgelbe Blättchen bildet. Er schmilzt bedeutend höher, als das beschriebene Dinitrobenzhydrazid und erwies sich als Nitroamidobenzhydrazid,

$$(3)\ NO_2 \\ (5)\ NH_2 \Big\rangle C_6H_3CONHNH_2.$$

Um einen genauen Aufschluß über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dinitrobenzoesäureester zu erhalten, ging ich in folgender Weise vor:

Durch mehrtägiges Kochen von Dinitrobenzoesäure mit der dreifachen Menge Hydrazinhydrat in absolut alkoholischer Lösung wurde dieselbe zur Nitroamidobenzoesäure oder vielmehr deren Diammoniumsalz reduziert. Als erstes Zwischenprodukt entstand dabei das Diammoniumsalz der Dinitrobenzoesäure.

Aus dem Diammoniumsalz der Nitroamidobenzoésäure wurde die freie Säure abgeschieden und durch alkoholische Salzsäure in den Nitroamidobenzoesäureäthylester übergeführt. Als Zwischenprodukt erhielt ich den in weißen Nadeln kristallisierenden salzsauren Ester. Derselbe geht beim Umkristallisieren aus Wasser und Alkohol in den Nitroamidobenzoesäureester über. Der auf diese Weise gewonnene Nitroamidobenzoesäureester war identisch mit dem von Hübner[1]) aus Dinitrobenzoesäureäthylester durch Reduktion mittels Schwefelammonium dargestellten. Kocht man ihn in absolut alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat 24 Stunden lang am Rückflußkühler, so erhält man gelbrote, warzige Kristalle, die, aus heißem Wasser umkristallisiert, rotgelbe, glänzende Blättchen geben vom Schmelzpunkt 221°. Sie waren vollkommen identisch mit dem aus Dinitrobenzoesäureester dargestellten Nitroamidohydrazid.

Versuche, durch Kochen von Nitroamidobenzhydrazid mit Hydrazinhydrat auch die zweite Nitrogruppe zu reduzieren und so zu einem Diamidobenzhydrazid zu gelangen,

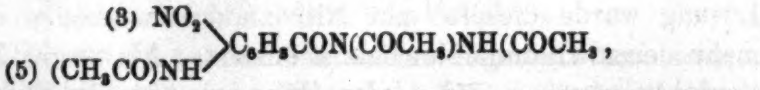
---

[1]) Ann. Chem. 222, 84 (1884).

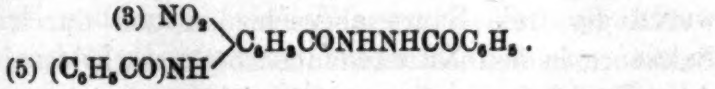
verliefen resultatlos. Ich erhielt dunkle, verschmierte, phenolähnlich riechende Produkte, aus denen sich keine einheitliche Substanz isolieren ließ.

Nitroamidobenzhydrazid ist ein schön kristallisierender Körper, der in Alkohol und Wasser schwerer löslich ist, als Dinitrobenzhydrazid und sich von diesem wesentlich dadurch unterscheidet, daß er durch den Einfluß der vorhandenen Amidogruppe ausgesprochen basischen Charakter hat. Er löst sich daher leicht in Mineralsäuren und bildet ein wohl charakterisiertes salzsaures Salz. Ferner kondensiert sich Nitroamidobenzhydrazid leicht mit Aldehyden und Ketonen zu lebhaft gefärbten, gut kristallisierenden Verbindungen.

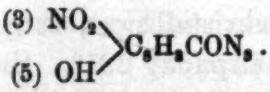
Mit Essigsäureanhydrid entsteht Triacetylnitroamidobenzhydrazid,



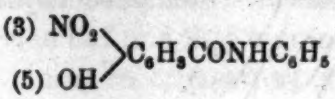
mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumannschen Reaktion Dibenzoylnitroamidobenzhydrazid:



Versuche, das normale Azid der Nitroamidobenzoesäure durch Einwirkung von Diazotoluolsulfatlösung auf die salzsaure oder essigsaure Lösung des Hydrazids darzustellen, waren ohne Erfolg. Durch Einwirkung von überschüssigem Natriumnitrit fällt aber unter starker Gasentwickelung ein rotgelber, flockiger Körper aus, der, auf dem Platinblech erhitzt, sehr lebhaft verpufft. Derselbe ist Nitrooxybenzazid von der Formel

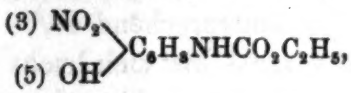


Nitrooxybenzazid löst sich bereits in der Kälte in Alkalien mit dunkelroter Farbe unter schwacher Gasentwicklung auf und wird durch Kochen mit denselben in seine Komponenten gespalten. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Nitrooxybenzanilid,

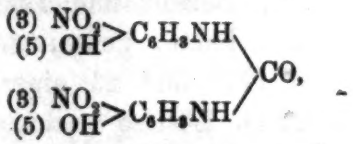


Kocht man das Azid mit absolutem Alkohol, so entsteht schließlich 3,5-Nitroamidophenol, identisch mit der von Barbaglia[1]) aus Diacetylnitrophenylendiamin durch Kochen mit Natronlauge erhaltenen Substanz.

Auch durch Kochen des Azids mit Wasser entstand schließlich dasselbe Nitroamidophenol. Die Zwischenprodukte bei der Einwirkung von Alkohol oder Wasser auf Nitrooxybenzazid, das Nitrooxyphenyläthylurethan,



und der sym. Nitrooxydiphenylharnstoff,

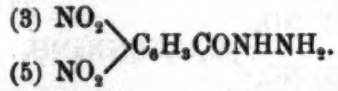


wurden nur in unreinem Zustande erhalten.

Kocht man Nitroamidobenzhydrazid mit überschüssiger Jodtinktur, so scheidet sich ein feinkörniger, gelber Körper aus, der durch die Analyse als Nitroamidodibenzhydrazid erkannt wurde. Zum Unterschiede von Bis-Dinitrobenzoylhydrazin, welches keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, reagiert Nitroamidodibenzhydrazid sowohl als Base, wie auch als Säure.

Experimenteller Teil.

3,5-Dinitrobenzhydrazid,



10 g des nach Hübners[2]) Verfahren dargestellten Esters werden unter Erwärmen in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, hierauf mit 3 g Hydrazinhydrat versetzt und 8—12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Schon

---

[1]) Ber. 7, 1259 (1874).
[2]) Ann. Chem. 222, 75 (1884).

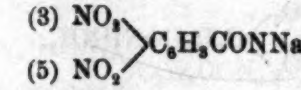
beim Hinzufügen des Hydrazinhydrates tritt Rotfärbung ein. Im Verlaufe des Kochens wird die Flüssigkeit immer dunkler. Beim Erkalten scheiden sich gelbbraune, harte Nadeln aus vom Schmelzpunkt 157°. Die Mutterlauge wird eingeengt und mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat noch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erhält man so noch eine zweite, wenn auch geringe Menge des Körpers. Derselbe wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute beträgt 6—6½ g, entsprechend 63,7—69% der Theorie.

3,5-Dinitrobenzhydrazid löst sich leicht in heißem Eisessig, Alkohol, Wasser und Alkalien, schwer in verdünnten Mineralsäuren, nicht in Äther, Benzol und Ligroin. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es harte, gelbe, stark glänzende, prismatische Nadeln, die bei 158° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Ihre wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlings Lösung beim Erwärmen und gibt mit Aldehyden und Ketonen gut kristallisierende Kondensationsprodukte.

I. 0,1875 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2553 g CO_2 und 0,0477 g H_2O.
0,1311 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 742 mm und 21° 29,5 ccm N.
II. 0,1049 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 756 mm und 23° 23,2 ccm N.

	Berechnet für $C_7H_6O_5N_4$:	Gefunden:	
		I.	II.
C	37,17	37,14	—
H	2,66	2,83	—
N	24,78	24,99	24,79 %.

3,5-Dinitrobenzhydrazidnatrium,



$(3)\ NO_2$, $(5)\ NO_2$, $C_6H_3CONNaNH_2$.

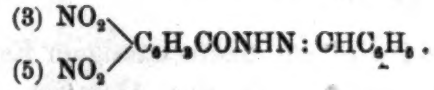
1,5 g Hydrazid werden in möglichst wenig absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit der äquivalenten Menge ätherischen Natriumalkoholates versetzt. Es tritt sofort eine dunkelrote Färbung ein, und ein brauner, fein kristallinischer Körper scheidet sich aus, der abgesaugt und getrocknet wird. Um ihn von etwa noch vorhandenem, überschüssigem Natriumalkoholat zu befreien, wird er mit absolutem

Alkohol innig verrieben, abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und nochmals getrocknet. Das Natriumsalz ist unlöslich in Äther, kaum löslich in heißem, absolutem Alkohol, leicht löslich in kaltem Wasser unter Zersetzung. Auf dem Platinblech erhitzt, verknistert es.

I. 0,2493 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,0741 g Na_2SO_4.
II. 0,2238 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,0630 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_7H_5O_5N_4Na$:		Gefunden:	
		I.	II.
Na	9,27	9,63	9,12 %.

Benzal-3,5-Dinitrobenzoylhydrazin,

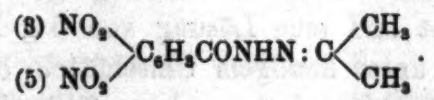


Eine Lösung des Hydrazids in heißem Wasser wird mit Benzaldehyd durchgeschüttelt. Es tritt sofort Trübung der Flüssigkeit ein, und es scheiden sich weiße Flocken aus, die abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet werden. Sie sind unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in heißem, absolutem Alkohol. Durch Umkristallisieren aus letzterem bilden sich schwach bräunlich gefärbte, lange, harte Nadeln, die bei 262° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzen.

I. 0,1719 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3382 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.
0,0966 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 758 mm und 26° 15,6 ccm N.
II. 0,1394 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 758 mm und 12° 21 ccm N.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5N_4$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	53,50	53,65	—
H	3,18	3,35	—
N	17,83	17,88	17,84 %.

Aceton-3,5-Dinitrobenzoylhydrazin,



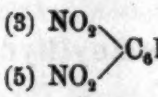
Das Hydrazid wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und, nachdem sich die Flüssigkeit etwas abgekühlt hat, mit Aceton durchgeschüttelt. Nach längerem Schütteln fällt ein gelblichweißer, fein kristallinischer Körper aus, welcher,

aus heißem absolutem Alkohol umkristallisiert, feine, gelblichweiße Nädelchen bildet, die bei 213,5° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol.

0,0955 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 757 mm und 26° 18,3 ccm N.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5N_4$:	Gefunden:
N	21,05	21,18 %.

Acetyl-3,5-Dinitrobenzoylhydrazin,

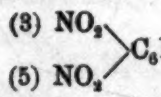


Das Hydrazid wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid innig verrieben, wobei sich das Gemisch stark erwärmt, und hierauf noch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist eine gelblichweiße Kristallmasse, die, aus heißem Wasser umkristallisiert, gelblichweiße, harte, stark glänzende Nädelchen bildet, die bei 201,5° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzen. Sie sind löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

I. 0,0705 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 748 mm nnd 26° 13,5 ccm N.
II. 0,0663 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 751 mm und 20° 12,3 ccm N.

	Berechnet für $C_9H_8O_6N_4$:	Gefunden:	
		I.	II.
N	20,89	20,91	20,97 %.

Dinitrobenzazid,



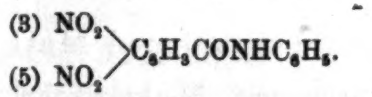
5 g Hydrazid werden in Eisessig gelöst, hierauf mit Wasser verdünnt und eine Lösung von 5 g Natriumnitrit in kleinen Mengen unter häufigem Umschütteln hinzugefügt. Die Flüssigkeit trübt sich sofort, und es fällt ein weißer, klein kristallinischer Körper aus, der abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und im Exsikkator getrocknet wird. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft er schwach. Dinitrobenzazid ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

0,0994 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 742 mm und 23° 26,2 ccm N.

	Berechnet für $C_7H_3O_5N_5$:	Gefunden:
N	29,53	28,99 %.

Kocht man das Azid mit Natronlauge, so löst es sich mit gelbroter Farbe auf, und auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt ein weißer, kristallinischer Körper aus, der sich durch seinen Schmelzpunkt bei 204° als Dinitrobenzoesäure erwies, während die Flüssigkeit den unangenehmen, charakteristischen Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure zeigte. Um letztere qualitativ nachzuweisen, wurde sie mit Wasserdämpfen in eine Vorlage mit kaltem Wasser übergetrieben und mit Silbernitrat als ihr äußerst explosives Silbersalz gefällt.

3,5-Dinitrobenzanilid,

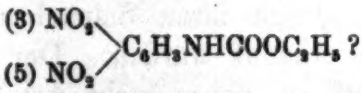


Das obige Azid wurde mit überschüssigem Anilin einige Stunden lang gekocht. Beim Erkalten schieden sich etwas braun gefärbte Nadeln aus, die bei 234° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmolzen und in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich waren. Die Ausbeute war sehr gering.

0,0672 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 752 mm und 25° 8,9 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_9O_5N_3$:	Gefunden:
N	14,63	14,61 %.

3,5-Dinitrophenyläthylurethan,



1 g Azid wurde mit absolutem Alkohol mehrere Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, wobei alles in Lösung ging und die dabei sich bildende Gasmenge aufgefangen und gemessen. Dieselbe betrug bei 755 mm und 23° 100 ccm N.

Menge des frei werdenden N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,81	11,20 %.

Hierauf wurde der ganze Alkohol abdestilliert. Es blieb ein zähflüssiges, rotes Öl zurück, welches selbst in einer Kältemischung nicht erstarrte. Die Ausbeute war quantitativ.

Aus 1 g Azid wurden erhalten: 1,080 g Urethan; berechnet: 1,076 g Urethan.

Von einer Analyse wurde Abstand genommen. Das Rohprodukt wurde mit konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden lang gekocht, wobei es mit gelber Farbe in Lösung ging. Die salzsaure Lösung wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Es schieden sich sofort feine, gelbrote Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 158° bis 159° zu einer gelbroten Flüssigkeit schmolzen. Sie sind leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther und sind identisch mit dem bereits von Bader[1]) durch Reduktion von s-Trinitrobenzol mittels Schwefelammonium dargestellten 3, 5-Dinitranilin.

3, 5-Dinitrobenzazid und Methylalkohol.

1 g Azid wurde mit Methylalkohol mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Dabei war keinerlei Gasentwicklung wahrzunehmen. Das Azid hatte sich vollständig mit gelber Farbe gelöst. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, wobei eine weiße, flockige Masse ausfiel, die, abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert, farblose Nadeln bildete vom Schmelzp. 109°. Letztere sind sehr leicht löslich in Äther, leicht löslich in Methylalkohol und heißem Wasser. Nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure schieden sich beim Erkalten weiße Kristallblättchen aus, die durch ihren Schmelzpunkt bei 204° als Dinitrobenzoesäure erkannt wurden. Der erhaltene Körper vom Schmelzp. 109° ist daher nicht das erwartete Urethan, sondern Dinitrobenzoesäuremethylester:

$$\left.\begin{matrix}(3)\ NO_2\\(5)\ NO_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_3COOCH_3,$$

wie auch durch die Analyse bestätigt wurde. Herre[2]) fand für den aus Dinitrobenzoesäure in der üblichen Weise mit Methylalkohol und Salzsäure dargestellten Ester einen Schmelzpunkt von 112°.

---

[1]) Ber. 24, 1654 (1891).
[2]) Ber. 28, 596 (1895).

I. 0,0636 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 758 mm und 26° 7,3 ccm N.

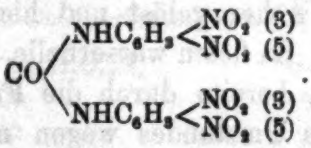
II. 0,0849 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 761 mm und 21° 9,4 ccm N.

	Berechnet für $C_8H_6O_6N_2$:	Gefunden: I.	II.
N	12,39	12,71	12,63 %

In der Mutterlauge des Esters konnte Stickstoffwasserstoffsäure mittels ihres sehr explosiven Silbersalzes qualitativ nachgewiesen werden. Um einen genauen Aufschluß über obigen Vorgang zu erhalten, wurde 1 g Azid mit über metallischem Natrium destilliertem Methylalkohol mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde die Flüssigkeit vollständig abdestilliert und in einer Vorlage, die mit verdünnter Natronlauge von bekanntem Gehalt gefüllt war, aufgefangen, woselbst dann durch Titration die Menge der entstandenen Stickstoffwasserstoffsäure bestimmt wurde. Desgleichen wurde auch das Gewicht des trockenen Esterrückstandes ermittelt. Man erhielt folgende Werte:

	Berechnet:	Gefunden:
N_3H	0,1814 g	0,1794 g
Ester	0,9536 g	0,9800 g.

Sym. Bis-3,5-Dinitrophenylharnstoff,



1 g Azid wird mit Wasser mehrere Stunden lang gekocht, wobei es sich unter reichlicher Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung zum größten Teile mit gelber Farbe löst, während das übrige zuerst zähflüssig wird und nach langem Kochen körnig erhärtet. Aus der erkaltenden Flüssigkeit kristallisieren gelbrote, feine, lange Nadeln aus, die bei 161° schmelzen und 3,5-Dinitranilin sind, was auch die Analyse bestätigte.

0,0884 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 759 mm und 24° 18,1 ccm N.

	Berechnet für $C_6H_5O_4N_3$:	Gefunden:
N	22,95	22,92 %

Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert und getrocknet. Derselbe ist unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem

absolutem Alkohol. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser bilden sich schwach gelb gefärbte Nädelchen vom Schmelzp. 265°. Ihr Stickstoffgehalt deutet auf das Vorliegen des gesuchten Harnstoffs.

0,0797 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 757 mm und 25° 15,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_8O_9N_6$:	Gefunden:
N	21,43	21,18 %.

Das erhaltene 3,5-Tetranitrocarbanilid ist wahrscheinlich identisch mit dem von Struve und Radenhausen[1]) durch Nitrieren von Di-m-Nitrocarbanilid gewonnenen Tetranitrocarbanilid.

Um Bis-Dinitrophenylharnstoff zu verseifen, wurde er mit konzentrierter Salzsäure in der Bombe 8 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Bombe mit einer rotgelben Flüssigkeit erfüllt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser in ein Becherglas gespült, das ausgeschiedene Dinitranilin abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert.

Salzsaures 3,5-Dinitranilin[2]) (aus 3,5-Dinitrobenzazid),

$$\left.\begin{matrix}(3)\ NO_2\\(5)\ NO_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_3NH_2,\ HCl\ ?$$

Um das salzsaure Salz der Base darzustellen, wurde dieselbe in trockenem Äther gelöst und hierauf trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es fielen wasserhelle, glänzende Blättchen aus, die, abgesaugt, bereits durch die Feuchtigkeit der Luft dissoziierten. Dieses Umstandes wegen mußte auf eine Analyse verzichtet werden.

Acetyl-3,5-Dinitranilin (aus 3,5-Dinitrobenzazid),

$$\left.\begin{matrix}(3)\ NO_2\\(5)\ NO_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_3NH(COCH_3).$$

1 g Base wird mit 3 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 230 (1895).

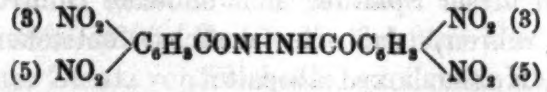
[2]) Von Bader in stark salzsaurer Lösung erhalten, aus welcher sich auf Zusatz von Wasser gelbe Nadeln von Dinitranilin ausschieden. Ber. 24, 1654 (1891).

scheiden sich gelblichweiße, glänzende Nadeln aus, die aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert wurden. Sie sind leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther. Sie schmelzen bei 191°.

0,1116 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 mm und 25° 18,7 ccm N.

	Berechnet für $C_8H_7O_5N_3$:	Gefunden:
N	18,67	18,70 %.

Bis-3,5-Dinitrobenzoylhydrazin,



2 g Hydrazid werden mit 0,5 g Jod innig verrieben, hierauf mit wenig absolutem Alkohol versetzt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade mehrere Stunden lang erhitzt. Schon in der Kälte tritt unter Gasentwicklung Reaktion ein. Es scheidet sich ein schwach gelb gefärbter, pulveriger Körper aus, der bei 276° zu einer dunkeln Flüssigkeit schmilzt. Ausbeute ca. 30 % der Theorie. Er ist unlöslich in Wasser, Äther und Säuren, kaum löslich in absolutem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Alkalien. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich auf und fällt durch Wasser wieder unverändert aus.

0,1230 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1806 g CO_2 und 0,0213 g H_2O.
0,1194 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 756 mm und 25° 21,6 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_{10}N_6$:	Gefunden:
C	40,00	40,04 %
H	1,90	1,92 „
N	20,00	20,06 „.

Versuche, das Dihydrazid durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) zu spalten, führten nicht zum Ziele, desgleichen solche durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 150°. Im letzeren Falle bildet sich eine gelbrote Flüssigkeit, in der sich indes durch Benzaldehyd kein Hydrazin nachweisen läßt. Erhitzt man das Dihydrazid dagegen mit alkoholischer Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden lang auf 100°, so wird es gespalten.

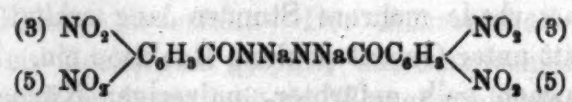
0,15 g wurden mit 10 ccm alkoholischer Salzsäure auf diese Weise behandelt. Nach dem Erkalten wurde der Bombeninhalt, der aus einer gelben Flüssigkeit und weißlichen, pris-

matischen Nädelchen bestand, mit der 15fachen Menge Wasser in ein Becherglas gespült. Der Niederschlag wurde abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Sein Schmelzpunkt, 90°, sowie die Analyse erwiesen ihn als 1,3-Dinitrobenzol. Das Filtrat wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt und ergab Benzaldazin vom Schmelzpunkt 93°.

Berechnet:		Gefunden:
Benzaldazin	0,0743 g	0,0705 g
Dinitrobenzol	0,1200 g	0,1217 g.

Das bei dieser Spaltung sich bildende Dinitrobenzol kann nur daher rühren, daß die zunächst entstehende Dinitrobenzoesäure Kohlendioxyd abspaltet.

Natrium-Bis-3,5-Dinitrobenzoylhydrazin,

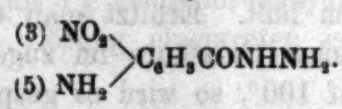


0,5 g Dihydrazid werden mit der äquivalenten Menge Natronlauge erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, hierauf auf dem Wasserbade eingeengt, bis sich Kristallbildung zeigt. Nach dem Erkalten wird der entstandene dunkelbraune, fein kristallinische Niederschlag mit absolutem Alkohol verrieben, abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Er ist unlöslich in Äther, kaum löslich in absolutem Alkohol. In Wasser löst er sich leicht mit rotbrauner Farbe, ohne daß Dissoziation eintritt. Auf dem Platinblech erhitzt, verknistert er.

0,0795 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,0249 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{14}H_6O_{10}N_6Na_2$:	Gefunden:
Na	9,91	10,15 %.

3,5-Nitroamidobenzhydrazid aus 3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester,



10 g Dinitrobenzoesäureester werden unter Erwärmen in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, hierauf mit 15 g Hydrazinhydrat versetzt und 20—24 Stunden lang am Rückfluß-

kühler auf dem Wasserbade gekocht. Es tritt sofort unter heftigem Aufschäumen Reaktion ein; die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelrot. Im Laufe des Kochens scheidet sich ein dunkel gefärbter Körper aus. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet. Man erhält so ein gelbrotes, fein kristallinisches Pulver. Durch starkes Einengen der Mutterlauge gewinnt man noch eine kleine Menge, im ganzen 6—7 g. Das Produkt löst sich zum größten Teile in heißem Wasser und kristallisiert aus demselben in gelbroten bis braunen Blättchen aus vom Schmelzp. 228°—230°. Durch wiederholtes Umkristallisieren, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, erhält man stark glänzende, rotgelbe Blättchen, die bei 221° zu einer dunkeln Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 60% der Theorie.

3,5-Nitroamidobenzhydrazid löst sich in heißem Wasser, Alkalien, verdünnten Mineralsäuren und Eisessig; es ist schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Die wässerige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlings Lösung beim Erwärmen. Zur Charakterisierung des Hydrazids wurde dasselbe mit Aldehyden und Ketonen kondensiert.

I. 0,1697 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2634 g CO_2 und 0,0644 g H_2O.

0,1143 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 762 mm und 21° 28,8 ccm N.

II. 0,1479 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2305 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.

0,0909 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 mm und 17° 22,4 ccm N.

	Berechnet für $C_7H_8O_3N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	42,86	42,33	42,50 %
H	4,08	4,22	4,18 „
N	28,57	28,77	28,61 „.

Jener Teil des Rohproduktes, der in Wasser unlöslich war, wurde aus Eisessig umkristallisiert und gab ein rötlichgraues Pulver vom Schmelzp. 283°—284°. Diese Substanz war schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Äther. In Alkalien löste sie sich leicht.

0,1027 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 759 mm und 17° 17,8 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_{10}N_6$:	Gefunden:
N	20,00	20,09 %.

Der Stickstoffgehalt entsprach der Zusammensetzung eines Bis-Dinitrobenzoylhydrazins von der Formel,

$$(NO_2)_2C_6H_3CONHNHCOC_6H_3(NO_2)_2,$$

dessen Darstellung aus Dinitrobenzhydrazid und Jodlösung bereits oben beschrieben wurde.

Reduktion von 3,5-Dinitrobenzoesäure durch Hydrazinhydrat.

I. Versuch. 20 g Säure werden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und hierauf mit 10 g Hydrazinhydrat mehrere Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten scheiden sich gelbbraune Nadeln aus, die durch Umkristallisieren fast rein weiß werden und den Schmelzp. 168° zeigen. Sie sind leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und reduzieren ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlings Lösung bereits in der Kälte. Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht ein gelblichweiser, flockiger Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak leicht auflöst. Die wässerige Lösung gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin vom Schmelzp. 93°. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fallen weiße Kristallblättchen aus, die sich durch ihren Schmelzpunkt bei 204° als Dinitrobenzoesäure erweisen. Durch Esterifizierung mit alkoholischer Salzsäure werden sie in den Äthylester vom Schmelzp. 94° übergeführt. Durch vorstehende Eigenschaften charakterisieren sich die erhaltenen, gelblichweisen Nädelchen als Diammoniumsalz der Dinitrobenzoesäure,

$$\begin{matrix}(3)\ NO_2\\(5)\ NO_2\end{matrix}\Big\rangle C_6H_3COOH,\ N_2H_4,$$

was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0,1187 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 mm und 24° 24,6 ccm N.

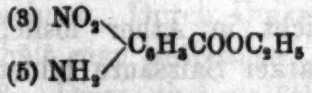
	Berechnet für $C_7H_8O_6N_4$:	Gefunden:
N	22,95	23,23 %.

Um nun die Reaktion weiter fortzuführen, wurden 10 g dieses Diammoniumsalzes in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit 20 g Hydrazinhydrat 24 Stunden lang am

Rückflußkühler gekocht. Während des Kochens und noch mehr während des Abkühlens scheidet sich ein gelbroter, warziger Körper aus, der nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol rotgelbe, seidenglänzende, feine Nädelchen bildet, die bei 207° unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther. Ihre wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlings Lösung bereits in der Kälte. Mit Silbernitrat entsteht ein hochgelber, flockiger Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak leicht löst. Beim Schütteln mit Benzaldehyd entsteht Benzaldazin. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt Nitroamidobenzoesäure in feinen, gelben Kriställchen aus, die den bekannten Schmelzpunkt von 207° zeigen und sich in konzentrierter Salzsäure vollständig auflösen. Durch alle diese Eigenschaften kennzeichnet sich die Substanz als das Diammoniumsalz der Nitroamidobenzoesäure. Es gelang mir indes nicht, eine genau stimmende Analyse davon zu erhalten.

II. Versuch. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man 10 g Dinitrobenzoesäure in wenig absolutem Alkohol löst und mit 30 g Hydrazinhydrat 2—3 Tage lang kocht, bis eine Probe der ausgefällten Nitroamidosäure sich in überschüssiger, konzentrierter Salzsäure vollständig auflöst.

Um die so erhaltene 3, 5-Nitroamidobenzoesäure zu esterifizieren, werden 10 g derselben mit 100 g 7prozent. alkoholischer Salzsäure mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht und hierauf die alkoholische Lösung stark eingeengt. Beim Erkalten scheiden sich weiße Nadeln aus, die in Äther unlöslich sind und durch Wasser bereits dissoziieren. Sie stellen den salzsauren Ester dar. Versetzt man dessen alkoholische Lösung mit Wasser, so fällt sofort der Nitroamidobenzoesäureäthylester



in der Form von gelben Flocken aus, die durch Umkristallisieren aus Alkohol goldgelbe Nadeln bilden vom Schmelzp. 155°. Dieser Körper ist identisch mit dem von Hübner[1]) durch

[1]) Ann. Chem. 222, 84 (1884).

Reduktion von 3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester mit Schwefelammonium dargestellten.

0,0745 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 754 mm und 21° 8,9 ccm N.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_2$:	Gefunden:
N	13,33	13,49 %.

3,5-Nitroamidobenzhydrazid aus 3,5-Nitroamidobenzoesäureäthylester.

3 g Nitroamidobenzoesäureester werden unter Erwärmen in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und sodann mit 4 g Hydrazinhydrat 24 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Es scheiden sich gelbrote, warzige Kristalle aus, die, aus heißem Wasser umkristallisiert, rotgelbe Blättchen bilden vom Schmelzpunkt 221°—222°. Sie sind identisch mit dem durch Einwirkung von viel überschüssigem Hydrazinhydrat auf eine konzentrierte absolut alkoholische Lösung von Dinitrobenzoesäureester erhaltenen 3,5-Nitroamidobenzhydrazid.

0,0896 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 756 mm und 25° 22,8 ccm N.

	Berechnet für $C_7H_8O_3N_4$:	Gefunden:
N	28,57	28,22 %.

Salzsaures 3,5-Nitroamidobenzhydrazid,

$$\left.\begin{matrix}(3)\ NO_2\\(5)\ NH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_3CONHNH_2,\ 2\,HCl.$$

Das Hydrazid wird mit konzentrierter Salzsäure innig verrieben auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Nach dem Erkalten wird die breiige Masse mit absolutem Alkohol versetzt, abgesaugt, mit alkoholischer Salzsäure und Äther gewaschen und im Exsikkator über Kali getrocknet. Das salzsaure Hydrazid bildet ein rötlichgraues Pulver vom Schmelzp. 225°—226°, das sehr leicht in Wasser, schwer in heißem Alkohol, nicht in Äther löslich ist. Durch Umkristallisieren aus starker Salzsäure bildet es bräunliche Kristalle vom Schmelzp. 221°—222°.

I. 0,0986 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 758 mm und 20° 18,2 ccm N.
0,1866 g gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1961 g AgCl.

II. 0,2403 g gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,2541 g AgCl.

	Berechnet für $C_7H_{10}O_2N_4Cl_2$:	Gefunden: I.	II.
N	20,82	21,06	— %
Cl	26,39	25,99	26,17 „.

Benzal-3,5-Nitroamidobenzoylhydrazin,

(3) NO_2
(5) NH_2 $\rangle C_6H_3CONHN:CHC_6H_5$.

Das Hydrazid wird in heißem Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Der gelbbraune Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man gelbe, stark glänzende, prismatische Nadeln, die bei 247°—248° zu einer dunkeln Flüssigkeit schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

I. 0,1220 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2633 g CO_2 u. 0,0488 g H_2O.
0,1201 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 mm und 13° 20 ccm N.
II. 0,0837 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 750 mm und 14° 14 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	59,15	58,85	— %
H	4,22	4,44	— „
N	19,72	19,68	19,42 „.

m-Oxybenzal-3,5-Nitroamidobenzoylhydrazin,

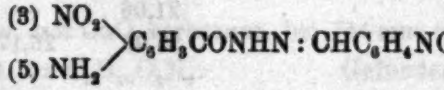
(3) NO_2
(5) NH_2 $\rangle C_6H_3CONHN:CHC_6H_4OH$.

1 g Hydrazid und 1 g m-Oxybenzaldehyd werden jedes für sich in heißem Wasser gelöst, die Lösungen hierauf zusammengegossen und kräftig geschüttelt. Der sich bildende rotbraune Niederschlag wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man rotbraune, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 242°. Diese sind unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

0,0788 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 750 mm und 16° 13 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4N_4$:	Gefunden:
N	18,67	18,98 %.

m-Nitrobenzal-3,5-Nitroamidobenzoylhydrazin,



1 g Hydrazid und 1 g m-Nitrobenzaldehyd werden jedes für sich in heißem Wasser gelöst, die Lösungen zusammengegossen und geschüttelt. Nach dem Erkalten wird der ausgefallene, hellgelbe, feinkörnige Niederschlag abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Er bildet feine, gelbe, seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 240°, die in Wasser und Äther unlöslich sind.

0,0491 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 mm und 10° 8,7 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_5N_5$:	Gefunden:
N	21,28	21,23 %.

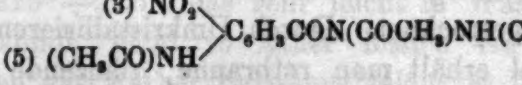
Aceton-3,5-Nitroamidobenzoylhydrazin,

Eine Lösung des Hydrazids in heißem Wasser wird etwas abkühlen gelassen und hierauf mit Aceton geschüttelt. Der ausfallende, gelbe, fein kristallinische Körper wird abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Er bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, die bei 208° schmelzen. Sie sind unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser und Aceton, leicht löslich in Alkohol.

0,1412 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 751 mm und 24° 30,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3N_4$:	Gefunden:
N	23,73	23,69 %.

Triacetyl-3,5-Nitroamidobenzoylhydrazin,



1 g Hydrazid wird fein zerrieben mit 3 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, bis die rotgelbe Farbe vollständig verschwunden ist. Es entsteht eine schwefelgelbe, körnige Masse, die in Äther unlöslich, in heißem Eisessig, Alkohol und Wasser hingegen löslich ist.

Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser werden kleine, schwefelgelbe Wärzchen erhalten vom Schmelzp. 256°.

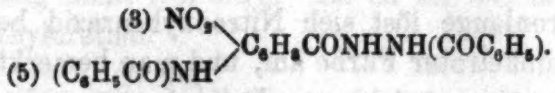
I. 0,0935 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1658 g CO_2 und 0,0388 g H_2O.

0,2083 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 746 mm und 22° 32,8 ccm N.

II. 0,2230 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 mm und 13° 33,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_6N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	48,45	48,36	— %
H	4,35	4,61	— „
N	17,39	17,49	17,60 „.

Dibenzoyl-3,5-Nitroamidobenzoylhydrazin,



$$\begin{matrix}(3)\ NO_2 \\ (5)\ (C_6H_5CO)NH\end{matrix}\Big\rangle C_6H_3CONHNH(COC_6H_5).$$

1 g Hydrazid wird in heißem Wasser gelöst, hierauf mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und mit 5 g Benzoylchlorid geschüttelt. Es tritt sofort Trübung ein unter Ausscheidung eines rötlichgrauen, krümeligen Körpers. Derselbe wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol entstehen schwach bräunlich gefärbte, büschelige Nadeln, die in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind und bei 236° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

I. 0,1677 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3827 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.

0,1295 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 756 mm und 25° 16 ccm N.

II. 0,1341 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 759 mm und 24° 16,3 ccm N.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_5N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	62,38	62,24	— %
H	3,96	3,99	— „
N	13,86	13,70	13,61 „.

3,5-Nitrooxybenzazid,

(3) NO_2
(5) OH $\rangle C_6H_3CON_3$.

5 g Nitroamidobenzhydrazid werden unter Erwärmen in Eisessig gelöst, hierauf mit Wasser verdünnt und mit einer Auflösung von 10 g Natriumnitrit in Wasser in kleinen Portionen versetzt. Dabei ist eine rege Gasentwicklung wahrzunehmen. Gleichzeitig tritt Trübung der Flüssigkeit ein; es fällt ein rötlichgelber, flockiger Körper aus, der abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und im Exsikkator gut getrocknet wird, wobei er sich gelbbraun bis rötlichbraun färbt. Derselbe ist unlöslich in Wasser, etwas löslich in Äther und Alkohol. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft er sehr lebhaft.

0,0723 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 mm und 25° 17,7 ccm N.

	Berechnet für $C_7H_4O_4N_4$:	Gefunden:
N	26,92	27,32 %.

In Natronlauge löst sich Nitrooxybenzazid bereits in der Kälte mit dunkelroter Farbe auf, und man bemerkt gleichzeitig eine schwache Gasentwicklung. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt ein gelbbrauner, flockiger Körper aus, und gleichzeitig ist auch der Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure wahrzunehmen. Um letztere qualitativ nachzuweisen, wurde sie aus der schwefelsauren Lösung mit Wasserdämpfen in eine Vorlage mit kaltem Wasser übergetrieben und daselbst mit Silbernitrat als ihr explosibles Silbersalz gefällt.

3,5-Nitrooxybenzanilid,

(3) NO_2
(5) OH $\rangle C_6H_3CONHC_6H_5$.

2 g Nitrooxyazid werden mit überschüssigem Anilin mehrere Stunden lang erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich braun gefärbte Nadeln aus vom Schmelzp. 236°. Diese sind unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure bilden sie lange, weiße, seidenglänzende Nadeln, die bei 232° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeute ist sehr gering.

0,0432 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 742 mm und 21° 4,3 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_4N_2$:	Gefunden:
N	10,85	11,06 %.

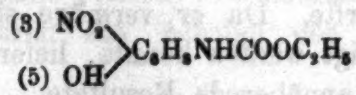
3,5-Nitrooxybenzazid und Alkohol.

1 g Azid wird mit absolutem Alkohol mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dabei löst es sich bis auf einen geringen Rückstand mit dunkelroter Farbe auf. Gleichzeitig tritt rege Stickstoffentwicklung ein. Die Menge des letzteren war annähernd gleich der theoretisch erforderlichen. Sie betrug bei 755 mm und 25° 104 ccm N.

Menge des frei werdenden N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,46	11,52 %.

Der Alkohol wird alsdann vollständig abdestilliert; es bleibt ein rotes, zähflüssiges Öl zurück, das auch in einer Kältemischung nicht fest wird. Es ist als das unreine Nitrooxyphenyläthylurethan



anzusehen. Dieses Öl ist löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Dasselbe wird in wenig Alkohol gelöst, mit verdünnter Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten wird die dunkelrote Lösung mit Salzsäure angesäuert. Es fallen rotbraune Flocken aus, die den Schmelzp. 133°—134° zeigen und in ihren Eigenschaften identisch sind mit dem von Barbaglia[1]) dargestellten 3,5-Nitroamidophenol.

0,0679 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 755 mm und 26° 11 ccm N

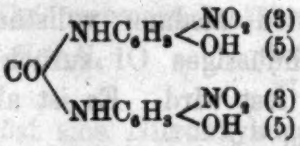
	Berechnet für $C_6H_6O_3N_2$:	Gefunden:
N	18,18	17,94 %.

3,5-Nitrooxybenzazid und Wasser.

2 g Azid werden mit viel Wasser mehrere Stunden lang gekocht; dabei geht ein kleiner Teil mit gelber Farbe in Lösung, während der andere unter Rotbraunfärbung zähflüssig

[1]) Ber. 7, 1259 (1874).

wird und nach langem Kochen sich in eine blasige, spröde Masse verwandelt. Diese ist unlöslich in Wasser und Äther, kaum löslich in heißem absolutem Alkohol und verkohlt zwischen 260° und 270°, ohne vorher zu schmelzen. Beim Kochen mit Eisessig geht ein Teil in Lösung. Aus dieser fallen durch Zusatz von Wasser braune Flöckchen aus, die sich durch ihren Schmelzp. 134° als Nitroamidophenol erweisen. Desgleichen scheiden sich aus der wäßrigen Lösung des Azids braune Flöckchen von Nitroamidophenol nach starkem Einengen ab. Durch Kochen mit Wasser wird also das Azid nur in geringer Menge direkt zum Amin verseift, zum Unterschiede von dem früher erwähnten 3,5-Dinitrobenzazid. Es entsteht hauptsächlich der rotbraune Körper, der als der erwartete Harnstoff von der Formel



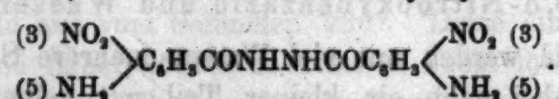
anzusehen sein dürfte. Da er vermöge seiner Unlöslichkeit nicht weiter gereinigt werden konnte, lieferten die Stickstoffbestimmungen nur annähernde Resultate.

0,1012 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 757 mm und 29° 16,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_7N_4$:	Gefunden:
N	16,77	17,41 %.

Dieser Harnstoff wurde mit konzentrierter Natronlauge gekocht. Ein Teil löste sich mit dunkelroter Farbe auf, während der andere sich zersetzte. Aus der alkalischen Lösung fielen beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure braune Flocken von Nitroamidophenol aus. Durch achtstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 110°—120° wird die Substanz ebenfalls gespalten.

Bis-3,5-Nitroamidobenzoylhydrazin,



4 g Hydrazid werden fein zerrieben mit überschüssiger Jodtinktur mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Man muß so viel absoluten Alkohol

zufügen, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Beim Eingengen scheidet sich ein gelber, feinkörniger Körper aus, der in Äther unlöslich, in Wasser, Alkohol und Eisessig schwer löslich und in Mineralsäuren und Alkalien löslich ist. Er schmilzt bei 263°—264° zu einer dunkeln Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 30% der Theorie.

0,1152 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1958 g CO_2 und 0,0374 g H_2O.
0,1132 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 752 mm und 24° 23,6 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_6N_6$:	Gefunden:
C	46,67	46,35 %
H	3,33	3,61 „
N	23,33	23,12 „.

Durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr wird das Dihydrazid gespalten. Zu diesem Zwecke wurden 0,13 g des Körpers mit 10 ccm alkoholischer Salzsäure in einer Bombe 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Bombeninhalt mit der 15 fachen Menge Wasser verdünnt und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Es schieden sich gelbe Flocken von Benzaldazin aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 93° zeigten.

Benzaldazin.

Berechnet:	Gefunden:
0,075 g	0,076 g.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.

Über die Beziehung zwischen Lösungsmittel und dem zu lösenden Stoffe; [1])

von

Iwan Ostromysslensky.

(Vorläufige Mitteilung.)

Die verschiedensten organischen Lösungsmittel sind gegenwärtig in zwei Gruppen zu teilen. Das Lösungsvermögen der ersten Gruppe hängt von der Konstitution der zu lösenden Stoffe scheinbar nicht ab. Zu dieser Gruppe gehört beispielsweise Wasser, Äther, Alkohol und andere Lösungsmittel, die als solche im Laufe der Zeit empirisch anerkannt wurden. Die Gesetzmäßigkeiten, die hierbei Platz haben, sind gegenwärtig nicht zu verallgemeinern. Sie dürften meist folgendermaßen definiert werden: „Die Mehrzahl der Glieder irgend einer bestimmten Klasse der organischen Verbindungen sind in einem bestimmten Lösungsmittel der ersten Gruppe löslich oder unlöslich.“ So sind beispielsweise alle bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffe im Wasser entweder nicht — oder sehr schwer löslich. Andererseits lösen sich alle diese Verbindungen immer in solchen Stoffen auf, die mit ihnen mehr oder weniger konstitutiv verwandt sind. Einige hier herrschende Gesetzmäßigkeiten sind gut definierbar. Es gelang mir sogar, drei Sätze aufzustellen, die — dem Anscheine nach — ausnahmslos gelten.

Erster Satz: Jede Verbindung löst sich in ihren Homologen auf.

---

[1]) Die hier zu besprechenden Beziehungen wurden bisher ausschließlich im Gebiete der jetzt sogen. „festen Lösungen“ vor etwa 80 Jahren aufgestellt (E. Mitscherlich, Ann. Phys. 14, 172 (1820) und sind bis heutzutage sehr lebhaft diskutiert worden.

Zweiter Satz: Alle stellungsisomeren Verbindungen sind ineinander löslich.

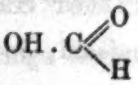
Dritter Satz: Alle polysubstituierten Verbindungen eines beliebigen Stoffes lösen sich ineinander auf, falls die wasserstoffsubstituierende Gruppe eine und dieselbe ist.

Der erste Satz, der zwar bis jetzt nicht ausgesprochen wurde, verlangt keine weitgehende experimentelle Prüfung. Die allbekannten Tatsachen genügen dazu vollständig. Es wäre hauptsächlich zu zeigen, daß ihm auch diejenigen Glieder jeder homologen Reihe untergeordnet sind, die von einander weit entfernt sind. Diesbezügliche Versuche sind mit den folgenden Stoffen angestellt:

1. Paraffin ist im Ligroïn löslich.

2. Cetylalkohol und Myricylalkohol lösen sich in Amyl-, Isobutyl-, Propyl-, Äthyl- und Methylalkohol, besonders leicht in der Siedehitze auf.

3. Stearin-, Margarin-, Palmitinsäure lösen sich in Capryl-, Caprin-, Propion-, Essig- und Ameisensäure auf. Die Löslichkeit der Palmitin- und Stearinsäure in Ameisensäure ist sehr beschränkt. Diese Tatsache ist nicht überraschend, da das erste Glied einer Reihe in einigen Eigenschaften stets von seinen Homologen abweicht. Es sei bemerkt, daß die Ameisensäure nicht nur als gesättigte einbasische Fettsäure, sondern auch als der einfachste Oxyaldehyd:



aufzufassen ist.

4. Essigsäureäthyl-, Essigsäurecetylester
5. Essig-, Palmitin-, Stearinsäureäthylester
6. Acetamid und Formamid
7. Brenztraubensäure, Lävulinsäure
8. Aceton und Methylpropylketon
9. Diphenylmethan und Diphenyl

} sind ineinander löslich.

10. Die Glieder der natürlichen Reihe: Naphthalin, Acenaphthen, Anthracen, Phenanthren, Reten, Fluoren, Pyren, Chrysen, Picen, Dekacyclen lösen sich gegenseitig alle auf.

Bei den hier angeführten Stoffen wurde mehrmals beobachtet, daß die Löslichkeit der Homologen ineinander mit jeder Zunahme an CH_2-Gruppen allmählich abnimmt. Es kann also naturgemäß eine Verbindung mit so großer Anzahl der CH_2-Gruppen hergestellt werden, die in ihren niederen Homo-

logen selbst bei Siedetemperatur derselben unlöslich sein würde. Ungeachtet dessen verliert der aufgestellte Satz als praktische Regel kaum seine Bedeutung, da dem Anscheine nach das Gebiet seiner Giltigkeit alle bisher bekannten Verbindungen umfaßt. Anderseits wird immer die Löslichkeit der Stoffe ineinander durch entsprechende Temperaturänderung wesentlich erhöht. Zur Klärung der hier herrschenden Verhältnisse beabsichtige ich die Löslichkeitskurve des Endes- und des Anfangsgliedes einiger Reihen in seinen Homologen zu bestimmen.

Der zweite und der dritte Satz wurden vorläufig durch folgende Versuche experimentell bestätigt.

Zweiter Satz:

1. Ortho-, Meta-, Para-Nitrophenole
2. „ „ „ Dibrombenzole
3. „ „ „ Dichlorbenzole
4. „ „ „ Chlornitrobenzole
5. „ „ „ Bromnitrobenzole
6. „ „ „ Dioxybenzole
7. „ „ „ Dinitrobenzole

} sind ineinander löslich.

8. 1:2:4-, 1:2:6-, 1:3:4-, 1:3:5-, 1:2:5-Chlordinitrobenzole sind ineinander unbegrenzt löslich.

9. 1:2:4-, 1:4:6-Chlornitroaniline sind ineinander unbegrenzt löslich.

Dritter Satz:

1. Methyljodid, Methylenjodid, Jodoform und Tetrajodkohlenstoff sind ineinander löslich.

2. Phenol, Resorcin, Brenzcatechin, Hydrochinon, Phloroglucin und Pyrogallol sind ineinander löslich. Die zuerst angeführten vier Stoffe sind bekanntlich imstande, auch feste Lösungen miteinander zu bilden.

3. Glycerin ist im Propylalkohol löslich und umgekehrt.

4. Essigsäure und Malonsäure, sowie die Äthylester derselben sind ineinander löslich.

5. Propion- und Bernsteinsäure, sowie die Äthylester derselben sind ineinander löslich.

6. Valerian- und Adipinsäure, sowie die Äthylester derselben sind ineinander löslich.

7. Monochlor-, alle drei Dichlorbenzole und Hexachlorbenzol
8. Monobrom-, alle drei Dibrom- und Hexabrombenzol
9. Mononitro-, alle drei Dinitro- und 1:3:5-Trinitrobenzol
10. Alle drei Chlornitro- und fünf Chlordinitrobenzole
11. Alle drei Bromnitro- und 1:2:4-Bromdinitrobenzol
12. Mono-, Di- und Trichloressigester

} sind ineinander löslich.

13. Mono-, Di-, Trichloressigsäure sind ineinander löslich.
14. Äthyläther und Äthylalkohol sind ineinander löslich.
15. Phthal-, Terephthal-, Isophthal- und Mellithsäure sind in Benzoesäure löslich.

Die Gesetzmäßigkeiten gehen immer weit über die Grenze der aufgestellten Regel hinaus. So ist beispielsweise die Stärke, als Kohlehydrat, schon im Glycerin löslich. Unzweifelhaft gibt es eine große Reihe den „isomorphogenen" ähnlicher Gruppen, die das Lösungsvermögen zweier Stoffe ineinander — bei gegenseitiger Substitution — wenigstens qualitativ nicht ändern.

Von besonderem Interesse — in praktischer Hinsicht — wäre zu prüfen, ob die verschiedenen Polymerisationsstufen ein und desselben Stoffes, — also die Verbindungen von der allgemeinen Formel: $[C_aH_bO_cN_d....]_n$ — nicht auch ineinander löslich sind.

Über ein neues Lösungsmittel für einige Eiweißarten;

von

Iwan Ostromysslensky.

(Vorläufige Mitteilung.)

Durch die neuesten Arbeiten Fischers ist wohl außer Zweifel gestellt, daß in den Proteïnstoffen zahlreiche verkettete Säureamidgruppen enthalten sind. Gemäß der im vorigen experimentell abgeleiteten allgemeinen Regel ist also zu prüfen, ob die Eiweißstoffe nicht in einfacheren Säureamiden löslich sind.

Es ergab sich, daß die Albumosen und Peptone sowohl in Formamid (Flüssigkeit), als auch im geschmolzenen Acetamid (Schmelzp. 85°) sehr leicht löslich sind. So übersteigt beispielsweise die Löslichkeit des Peptons aus Eialbumin in Acetamid 30%, während die Albumine selbst (Eialbumin, Serumalbumin usw.) in denselben Lösungsmitteln sich gar nicht auflösen.

Die konzentrierten Formamidlösungen sind bei normaler Temperatur dickflüssig und schwer beweglich. Sie färben sich mit der Zeit allmählich rötlichbraun.

Von praktischem Nutzen wird es vielleicht sein, zwei verschiedene Eiweißarten schnell von einander zu trennen, wahrscheinlich auch, die anorganischen Bestandteile der Albumosen und Peptone leicht und bequem zu entfernen, da die erwähnte Formamidlösungen gut filtrierbar sind. Zu kryoskopischen Untersuchungen ist das Acetamid wohl sehr geeignet.

Auf Grund ähnlicher Überlegungen beabsichtige ich, in nächster Zeit ein geeignetes Lösungsmittel auch für Cellulose und einige Dextrinarten aufzusuchen.

Über ein organisches Lösungsmittel einiger Kohlenstoffarten;

von

Iwan Ostromysslensky.

Die erste Grundlage für eine Konstitutionsbestimmung der Kohlenarten bietet die Entdeckung Schulzes, der im Jahre 1871 die Mellithsäure als ein Oxydationsprodukt der amorphen Kohle erhielt.[1])

Die Mellithsäure ist gleichzeitig das Oxydationsprodukt einer großen Reihe verschiedener Kohlenwasserstoffe, von denen die sogenannten „polycyclischen" oder kondensierten ihrer Konstitution nach der amorphen Kohle wohl am nächsten stehen. Bei der Destillation des Steinkohlenteers scheint die amorphe Kohle das letzte Produkt der Benzolkernkondensation zu sein.[2]) Einige physikalische Konstanten der erwähnten Kohlenwasserstoffe sprechen auch dafür. Die relativ schwere Schmelzbarkeit, die Sublimationsfähigkeit, Unlöslichkeit in gewöhnlichen Lösungsmitteln usw. sind die gemeinsamen Eigen-

---

[1]) Ber. 4, 802, 806 (1871).

[2]) Vergleiche darüber V. Meyers und Jacobsens „Lehrbuch": Bd. 2, I, S. 593; Bd. 2, II, S. 627 u. 643.

schaften der polycyclischen Kohlenwasserstoffe und der Kohle. Es liegt nahe anzunehmen, daß die einzelnen Atome im Kohlenstoffmolekül miteinander polycyclisch verbunden sind.

So wurden meine ersten Versuche, Kohlenstoff aufzulösen, mit Steinkohlenteer — und zwar mit den letzten bei gewöhnlicher Temperatur festen Fraktionen derselben vorgenommen. Es ist zu betonen, daß diese Fraktionen vermutlich freie Kohle enthalten, deren Vorhandensein nachzuweisen, sogar bei Anwendung der empfindlichsten Mikroskope bis jetzt nicht gelang.

Die entsprechenden Versuche verliefen zwar negativ, doch darf dieses Ergebnis keineswegs als scharfer Beweis aufgefaßt werden. Es ist wohl möglich, daß die freie Kohle sich im Steinkohlenteer schon im aufgelösten Zustande befindet; andrerseits tritt wahrscheinlich bei höherer Temperatur eine weitgehende Zersetzung einzelner Bestandteile des Teeres ein, unter Abscheidung von freier Kohle, die mit Änderung des Gleichgewichtszustandes eben in Lösung geht.

Ein zwischen zwei Platindrähtchen eingeklammertes Graphitstückchen wurde bei 510° 6 Stunden lang in Steinkohlenteer erhitzt. Bei derselben Temperatur vom Teer befreiter Graphit wurde abgekühlt, gereinigt und nochmals gewogen.

Das Gewicht des Graphites vor dem Versuch: 2,5671 g.
„ „ „ „ nach „ „ 2,5692 g, 2,5675 g, 2,5683 g.

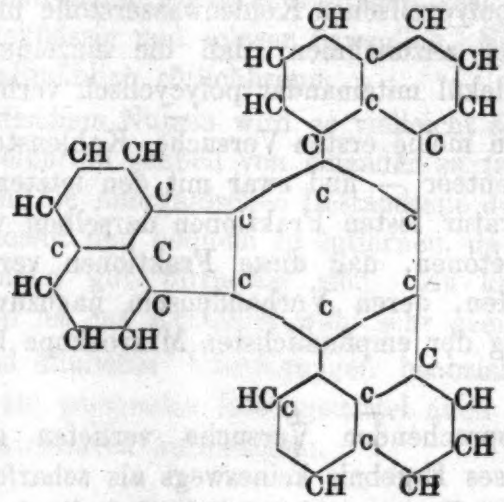
Der andere Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt:

Zu dem bis zu 520° erhitzten Teer wurde ein Graphitstückchen in derselben Weise wie früher gefügt und die ganze Teermasse wurde sehr langsam (innerhalb 5 Stunden) bis zur Temperatur, bei welcher sie eben flüssig bleibt, abgekühlt; in beiden Fällen wurden auf der Graphitoberfläche keine Veränderungen beobachtet.

Das Gewicht des Graphites vor dem Versuch: 2,5672 g.
„ „ „ „ nach „ „ 2,5680 g, 2,5682 g.

Dieser Mißerfolg zwang mich, bei weiteren Versuchen mit einem chemisch-einheitlichen Stoffe zu arbeiten.

Im Jahre 1893 hat P. Rehländer beim Zusammenschmelzen von Acenaphthen mit Schwefel einen neuen goldgelb gefärbten Kohlenwasserstoff, $C_{36}H_{18}$ (empirische Formel: C_2H), und zwar das Trinaphtylenbenzol:



dargestellt.[1]) Das Molekulargewicht desselben — von Dziewonsky auch experimentell geprüft[2]), beträgt 450, ist also unter allen bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen das höchste. Entsprechend seiner extrem-komplexen Konstitution besitzt das Dekacyclen von allen bisher bekannten organischen Verbindungen den höchsten Schmelzpunkt, der nach Dziewonsky bei 387°, nach meiner Beobachtung bei 402° liegt. Sein Kohlenstoffgehalt beträgt 96 %, übersteigt also den Gehalt der kohlenstoffreichsten Anthracitarten. Ähnlich wie Kohle, ist das Dekacyclen äußerst schwer oxydierbar. So bleibt das Dekacyclen bei langdauerndem Kochen mit Eisessig und Kaliumbichromat nach Rehländer völlig unverändert. Auch die schwache Salpetersäure, sowie das Kaliumpermanganat greifen das Dekacyclen nicht an (Dziewonsky). Gemäß meiner Versuche ist das Dekacyclen — ähnlich wie Kohle — mittels konzentrierter rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilbersalzen (Sulfat) verhältnismäßig leicht oxydierbar. Dabei entsteht — ebenso wie aus Kohle — die Mellithsäure, die in diesem Falle, wie es scheint, nicht zu reinigen war, deren Nachweis aber durch die sehr empfindliche Euchronsäure-Zinkreaktion gelang. Die Rolle des Quecksilbers ist im angegebenen Falle, wie bei Oxydation des Naphthalins zur Phthalsäure offenbar eine und dieselbe.

---

[1]) Rehländer, „Binaphthylenthiophen u. Trinaphthylbenzol". Dissertation 1893, S. 25. Vergl. Ber. 36, 1583 (1903).

[2]) Dziewonsky, Ber. 36, 962 (1903).

Die Versuche, Graphit im geschmolzenen Dekacyclen aufzulösen, wurden von Erfolg begleitet. Um die Zersetzung des Dekacyclens bei höherer Temperatur zu vermeiden, wurden die Versuche im Kohlensäurestrom ausgeführt. Dieses Verfahren erlaubt gleichzeitig die Sublimationsfähigkeit des Dekacyclens bedeutend herabzusetzen. Zur Erhitzung habe ich ein Zinnbad mit Vorteil benutzt.

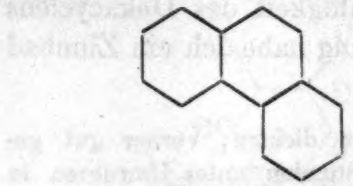
0,2563 g Uralgraphit von Wajewka in dichten, vorher gut geglühten Stückchen wurden innerhalb $1^1/_2$ Stunden unter Umrühren in 6 g des Dekacyclens vollständig aufgelöst. Bei einem anderen Versuche wurden 1,2316 g ebenso behandelten Punkinskgraphit von Nertschinsk innerhalb 5 Stunden in 11 g Dekacyclen bei 485° vollständig aufgelöst. Die Löslichkeit des Graphites im Dekacyclen erreicht also 10 %. Der letztbeschriebene Versuch wurde ohne Anwendung des Kohlensäurestromes ausgeführt. Die erstarrte Masse wurde hierauf in siedendem Anilin vom Dekacyclen befreit und der beim Abfiltrieren zurückbleibende Rückstand nach vorherigem, mehrmals wiederholtem Auswaschen mit siedendem Anilin, Xylol, Nitrobenzol und Alkohol im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewichte getrocknet und gewogen. Er betrug 1,7302 g, d. h. um 0,4986 g mehr, als das entsprechende Gewicht des aufgelösten Graphites. Dieser Überschuß an Kohle rührt offenbar von den Zersetzungsprodukten des Dekacyclens bei 485° her, da, wie oben erwähnt, der Versuch ohne Kohlensäure ausgeführt wurde.

Somit ist die Einwendung, daß das Dekacyclen bei höherer Temperatur mit der Kohle in chemische Umsetzung eintritt, vollständig aufgehoben. Die Graphitlösung ist vollkommen undurchsichtig und schwarz gefärbt. Der Schmelzfluß des reinen Dekacyclens ist auch undurchsichtig und bräunlichschwarz, etwa wie dünne Schichten des Steinkohlenteers gefärbt, obschon diese Schmelzflüsse beim Abkühlen immer in schönen, vollkommen reinen, goldgelb gefärbten, stark glänzenden Kristallnädelchen wieder erstarren.

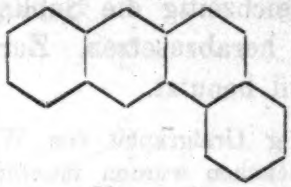
Die sogenannten Konzentrationsstömungen sind also im angegebenen Falle kaum möglich zu beobachten. Auch habe ich die sehr charakteristischen Ätzfiguren auf der Oberfläche des nur zum Teil aufgelösten Graphites bis jetzt nicht beobachtet, da ich bei den hier beschriebenen vorläufigen Versuchen das Auflösen des Graphites hauptsächlich durch das Verschwinden der vereinzelten dichten Stückchen desselben im geschmolzenen Dekacyclen zu beweisen beabsichtigte.

Von weiteren Beobachtungen sei noch erwähnt, daß der Diamant sich im Dekacyclen unter keinen Bedingungen auflöst.

Ferner wurden von mir die hier unten angeführten Kohlenwasserstoffe auf deren Vermögen, den Graphit zu lösen, geprüft:

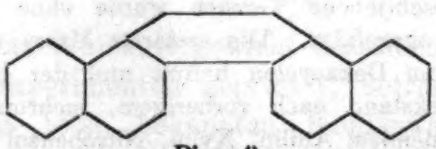


Phenanthren [1])

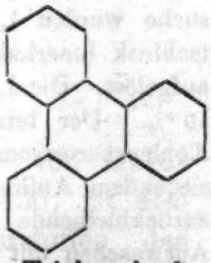


Chrysen [2])

Pyren [3])



Picen [4])



Triphenylen [5])

Die Versuche wurden denjenigen mit Dekacyclen ganz analog ausgeführt. Keiner von diesen Stoffen ist imstande, die Kohle aufzulösen. Es ist aber natürlich nicht ausgeschlossen, daß die hypothetische Löslichkeit derselben wegen der verhältnismäßig niederen Schmelz-, bezw. Siedepunkte der Lösungsmittel durch Wägung nicht festzustellen ist.

Die hier beschriebenen Versuche haben noch keinen Beweis der Löslichkeit des Graphites im Dekacyclen geliefert. Es ist wohl möglich, daß die eine hochschmelzende, den angewandten Graphit hartnäckig begleitende Beimischung sich im Dekacyclen auflöst und somit das Verschwinden dichter Stückchen desselben — also sein scheinbares Auflösen hervorruft. Diese Beimischung kann ja in der ganzen Graphitmasse gleichmäßig verteilt sein.

Zur ausführlichen Veröffentlichung dieser vorläufigen Versuche wurde ich hauptsächlich dadurch veranlaßt, weil die weiteren Untersuchungen noch viel Zeit in Anspruch nehmen. Die Reinigung des Dekacyclens ist außerordentlich umständlich und zeitraubend. 200 g des Acenaphtens geben nach Rehländers, sowie nach Dziewonskys Verfahren nur 4—5 g des Dekacyclens.

---

[1]) [2]) [3]) Kahlbaumsche Präparate.

[4]) Das Picen wurde von mir synthetisch aus $\alpha\alpha$-Dinaphthyläthylen nach Hirn hergestellt: Ber. 32, 3341 (1899).

[5]) Das Triphenylen wurde aus Cyclohexanon nach Mannich hergestellt: Ber. 40, 153 (1907).

Es ist also notwendig, die Darstellungsmethode des Dekacyclens entweder möglichst zu verbessern, oder durch eine neue zu ersetzen.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. A. P. Sabanejeff auch an dieser Stelle für seine wertvolle Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit im weitgehendsten Maße zuteil werden ließ, auszusprechen.

Moskau, 1907. Laboratorium für anorganische und physikalische Chemie.

Zur Kritik meiner Bemerkungen über Eisensilicate durch Herrn F. Ulffers;

von

Eduard Jordis.

Im 76. Band, Seite 143—149, dieser Zeitschrift kritisiert Herr F. Ulffers einige Angaben, die ich in einem Vortrage „Zur Chemie der Silicate“ über Reaktionen zwischen Eisenchlorid und Natriumsilicatlösungen gemacht habe. Er bemüht sich, zugleich Erscheinungen, die ich als auffallend und zum Teil vorerst mangels aller experimentellen Grundlagen als nicht deutbar bezeichnet habe, in einfacher Weise zu erklären.

So wertvoll nun auch jede sachliche Kritik, und besonders jede Mitarbeit auf dem so schwierigen Gebiete der Silicatforschung ist, die Art, wie hier Herr Ulffers glaubt vorgehen zu können, muß ich von persönlichem, wie von wissenschaftlichem Standpunkt aus aufs schärfste zurückweisen.

Herr Ulffers greift aus einer Reihe von über 30 Veröffentlichungen, die ich seit 1902 über Silicate und die davon untrennbaren Kolloide gemacht habe, gerade einen Vortrag heraus, in dem ich allgemein und programmatisch über die Grundlagen und Schwierigkeiten der Silicatforschung unter Heranziehung einzelner Beispiele gesprochen habe, in dem ich aber eben deshalb auf Einzelnheiten gar nicht eingehen konnte, und richtet nun seine Kritik gerade auf Einzelheiten. Auf Seite 143 referiert er mit Zitaten über die Punkte, die er behandeln will. Da er aber Bruchstücke von Sätzen aus den verschiedensten Teilen der Abhandlung aus dem Zusammenhang reißt und in seine Ausführungen einflicht, bringt er als meine angeblichen Ausführungen Widersinnigkeiten zusammen, von denen meine Abhandlung frei ist. Wo ich von Eigenschaften der Silicate handle, liest Herr Ulffers Eigenschaften des Siliciums, wenn ich die Unmöglichkeit der Bildung von Metall-

silicaten auf wässerigem Wege bespreche, versteht er, ich erwarte glatte Bildung der Verbindung $Fe_2(SiO_3)_3$ usw. Er hat meine Ausführungen durchaus mißverstanden und es auch offenbar für unnötig gehalten, sich aus meinen anderen Arbeiten besser zu unterrichten. Daher ist es für mich unmöglich, die Irrtümer des Herrn im einzelnen zu widerlegen, sonst müßte ich eine umfangreiche Arbeit schreiben. Wer sich für die Sache interessiert, gewinnt ohnehin sofort das richtige Bild, wenn er den Vortrag selbst und meine übrigen Arbeiten in den Zeitschriften für: Anorganische Chemie, Angewandte Chemie und Kolloidchemie nachsieht.

Gleichwertig diesem Referat meiner angeblichen Ausführungen, ist die Kritik und der Versuch einer Deutung der Ergebnisse meiner Untersuchungen.

Die mehrfachen „Reaktionsneigungen“ und „Reaktionseigenarten“, mit denen der Herr Verfasser arbeitet, bereichern den Wortschatz der Chemie in durchaus unerwünschter Weise. Nur über die erste derselben ist überhaupt eine Diskussion möglich! Hier zieht der Verfasser die Hydrolyse zur Erklärung heran und empfiehlt die bekannte Konstantenformel zur Berechnung, nur leider ohne Kenntnis der tatsächlichen Verhältnisse. Denn diese Formel setzt voraus, daß die Hydrolyse durch umkehrbare Umsetzungen zu einem Gleichgewichtszustand in der Lösung führt, wie in dem gewählten Beispiele bei den Wismutsalzen. Weder bei Eisenchlorid-, noch bei Natriumsilicatlösungen ist das aber der Fall, bei denen sich vielmehr nicht umkehrbare Vorgänge abspielen und die so bequeme Anwendung physikalisch-chemischer Formeln so lange unmöglich machen, bis man „in mühsamer zeitraubender Arbeit“ ihren Verlauf und ihre Art festgestellt haben wird.

Daß dann infolge der „zweiten Reaktionseigenart“, nämlich der Stufendissoziation mehrwertiger Säuren — (und Basen, die Verf. übersieht) — in Verbindung mit der „ersten Reaktionseigenart“, der Hydrolyse, allerlei verwickelte Produkte entstehen, habe ich an vielen Stellen meiner Arbeiten eingehend besprochen. Nur entstehen dabei in unserem Falle keine sauren, wie Verfasser meint, sondern basische Produkte.

Was dann die Ausführungen auf Seite 147—149 angeht, so verraten sie zu viel Phantasie, als daß eine Diskussion dieser Dinge überhaupt angezeigt ist.

Auf die weiteren Ausführungen der Arbeit über Silicate von Seite 159 ab einzugehen, habe ich keinen Grund, weil auch diese jeder Begründung durch das Experiment entbehren. Wie man ein solches Problem anpackt, könnte der Herr Verfasser der Dissertation des Herrn H. Stremme (Berlin 1903) entnehmen.

Erlangen, 2. September 1907.

m-Oxytritansäurelacton;

von

Hans von Liebig und **Paul Keim.**

(Vorläufige Mitteilung.)[1])

Bei der Vereinigung von Benzil mit Phenol in Gegenwart von Zinkchlorid entstehen neben Schmieren in schlechter Ausbeute zwei kristallisierende Körper: eine aus Eisessig in farblosen Nadeln kristallisierende Verbindung vom Schmelzp. 239°, deren Zusammensetzung noch nicht aufgeklärt werden konnte, und m-Oxytritansäurelacton.[2])

m-Oxytritansäurelacton. Farblose, schön ausgebildete Rhomboeder oder rhombische Blättchen aus Äther oder Alkohol, Schmelzp. 120°.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2$:	Gefunden:	
C	83,91	83,61	83,82 %
H	4,89	4,77	4,97 „.

Mononatriumsalz. Nadeln.

	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3Na$:	Gefunden:
Na	7,05	6,98 %.

Monokaliumsalz. Nadeln.

	Berechnet für $C_2H_{015}O_3K$:	Gefunden:
Na	11,40	11,75 %.

Dinatriumsalz. Rechteckige Blättchen.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_3Na_2 + 6H_2O$:	Gefunden:
K	10,08	10,12 %.

Dikaliumsalz. Rhombisch begrenzte Nadelprismen.

	Ber. für $H_{20}H_{14}O_3K_2 + 4H_2O$:	Gefunden:
K	17,25	17,00 %.

Die Alkalisalze spalten beim Erhitzen Diphenylmethan ab; m-Oxytritansäurelacton selbst verdampft unzersetzt.

Monobrom-m-oxytritansäurelacton. Farblose rhombische Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 129°.

	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_2Br$:	Gefunden:
Br	21,91	22,82 %.

m-Methoxytritansäure (aus der Dimethylverbindung durch Verseifung). Rhomboeder oder rhombische Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 235°. Gegen 280° tritt Kohlensäureabspaltung ein.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3$:	Gefunden:
C	79,24	79,28 %
H	5,65	5,85 „.

---

[1]) Eingegangen am 30. Juli 1907.

[2]) Nomenklatur vergl. dies. Journ. [2] **72**, 115 (1905) und **74**, 378 (1906).

m-Methoxytritansaures Kalium. Nadeln aus Wasser.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_3K + 2H_2O$:	Gefunden:
K	10,43	10,13 %.

m-Methoxytritansäuremethylester (Dimethylsulfat in alkalischer Lösung). Derbe Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 134°.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3$:	Gefunden:
C	79,51	79,32 %
H	6,00	6,24 „.

m-Äthoxytritansäure (aus der Diäthylverbindung durch Verseifung). Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. 264°. Beginnt im Vakuum wenige Grad über ihrem Schmelzpunkt zu sieden, ohne Kohlensäure abzuspalten; unter gewöhnlichem Druck wird langsam Kohlensäure abgespalten.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3$:	Gefunden:
C	79,51	79,79 %
H	6,02	6,21 „.

m-Äthoxytritansaures Kalium. Lange, spießig-blättrige Nadeln aus Wasser.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3K$:	Gefunden:
K	10,53	10,76 %.

m-Äthoxytritansäureäthylester (Diäthylsulfat in alkalischer Lösung). Große Rhomboeder aus Äther. Sshmelzp. 84°.

	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_3$:	Gefunden:
C	80,00	80,40 %
H	6,66	6,87 „.

m-Methoxytritanol (aus m-Methoxytritansäure und starker Schwefelsäure, oder besser durch Kochen der m-Methoxytritansäure mit Eisessig und Bleisuperoxyd). Erhitzen bis zu 360° verändert den Körper nicht; Salzsäure in ätherischer oder alkoholischer kochender Lösung wirkt nicht ein.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	82,75	82,66; 83,06 %
H	6,20	6,13; 6,19 „.

m-Methoxytritan (durch Erhitzen der m-Methoxytritansäure). Kleine rhombische Kristalle aus Alkohol. Schmelz. 116°.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O$:	Gefunden:
C	87,59	87,35 %
H	6,56	6,70 „.

m-Äthoxytritan (durch Erhitzen der m-Äthoxytritansäure; Ausbeute sehr gering). Große Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 68°.

m-Oxytritan (aus m-Methoxytritan oder -tritanol oder Äthoxytritan mit Jodwasserstoff und Eisessig). Hexagonale, längliche, meist zu Büscheln vereinigte Blättchen aus Alkohol; die Blättchen enthalten Kristallalkohol, den sie an der Luft unter Verwittern abgeben. Schmelzp. 124°.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O$:	Gefunden:
C	87,69	87,32 %
H	6,15	6,02 „ .

Sämtliche Methyl- und Äthyltritansäure- und -tritanolverbindungen lösen sich in starker Schwefelsäure mit violetter Farbe, die Tritanverbindungen mit gelber Farbe; m-Oxytritansäurelakton selbst färbt sich mit starker Schwefelsäure nicht.

Duplobenzylidenthioaceton und Oxoniumtheorie;

von

Hans von Liebig.

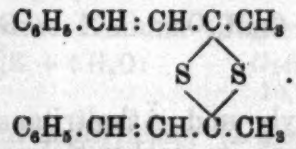
E. Fromm und H. Höller beschreiben im letzten Heft der Berichte[1]) einen durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf Benzylidenaceton entstandenen Körper, den sie Duplobenzylidenthioaceton nennen. Dieses „zeigt außerordentlich merkwürdige Additionsreaktionen", die in der Anlagerung von Salz-, Bromwasserstoff-, Schwefelsäure und salpetriger Säure bestehen. Die Säuren werden durch kochendes Wasser, kochende verdünnte Alkalien oder Alkalicarbonate abgespalten; die Anlagerungsverbindungen verhalten sich also wie echte Oxoniumsalze. Fromm und Höller lehnen indes eine Analogie mit den Oxonium- und Thioniumverbindungen ab. „Daß solche bei der Einwirkung verdünnter Säuren entstünden, ist bisher nicht bekannt geworden." Diese Begründung trifft nicht zu; ich habe vor einiger Zeit echte Oxoniumbasen von ähnlichen Eigenschaften dargestellt und sie folgendermaßen beschrieben: [2])

„E. U., der Triäther, der braune und der rote Tritanonäther sind hervorragend starke Oxoniumbasen; es genügt, die Körper mit den verdünnten Mineralsäuren der Arbeitstische zu schütteln, um sie in die Salze überzuführen; säuert man die mit Wasser verdünnte alkoholisch-alkalische Lösung des Triäthers mit diesen verdünnten Säuren an, so fallen die mineralsauren Salze aus, die auch durch reines Wasser in der Kälte nicht zerlegt werden. Die Salzkristalle des Triäthers zeichnen sich durch ihre Größe und Schönheit aus; usw."

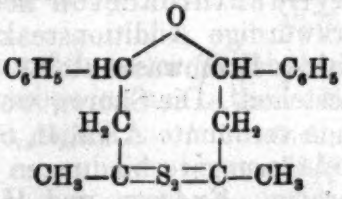
Wenn das Duplobenzylidenthioaceton die zu den Anlagerungsverbindungen gehörige Base ist, so handelt es sich um Thioniumverbindungen, da der Körper, dem folgende Formel zugeschrieben wird, keinen Sauerstoff enthält.

---

[1]) Ber. 40, 2982 (1907). [2]) Dies. Journ. [2] 74, 371 (1906).

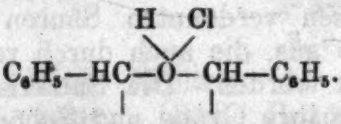


Nach den Angaben Fromm und Höllers ist aber das Spaltungsprodukt der Anlagerungsverbindungen nicht das Thioaceton selbst, sondern ein sauerstoffhaltiger Körper von scharfem Schmelzpunkt, der aus Alkohol in glänzenden Nadeln kristallisiert und der Formel $C_{30}H_{20}S_2, H_2O$ entspricht; das Wasser ist in diesem Duplobenzylidenthioaceton„hydrat" fest gebunden. Sämtliche, durch verdünnte Säuren entstandenen Säureverbindungen enthalten ebenfalls Sauerstoff; das Hydrat selbst wird durch Mineralsäuren wieder in die Salze zurückverwandelt. Die zu den Salzen gehörige Base ist also offenbar nicht das Thioaceton, sondern das sogenannte Hydrat. Der Körper läßt sich nicht benzoylieren; daraus schließen Fromm und Höller, der Sauerstoff sei nicht in Form eines Hydroxyls, sondern als Brückensauerstoff vorhanden, und gelangen zu folgender Formel für die Base:



Da nun, wie Fromm und Höller angeben, keine der Verbindungen, welche die Gruppierung $-C{=}S_2{=}C-$ enthalten, jemals Neigung gezeigt haben, irgendwelche Säuren zu addieren, da auch noch aus anderen Gründen nach Fromm und Höller eine Anlagerung der Säuren an den Schwefel sehr unwahrscheinlich ist, ist als Träger der Additionsfähigkeit das Brückensauerstoffatom anzusehen; wie ich in der erwähnten Arbeit gezeigt habe (S. 372), ist dies wohl bei allen Brückensauerstoffatome enthaltenden Oxoniumbasen der Fall.

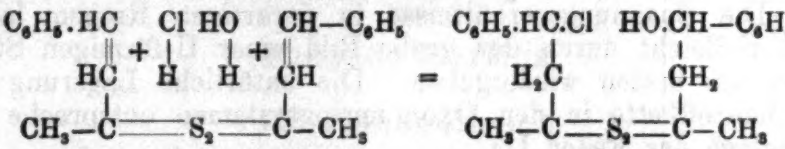
Bleibt man auf dem Boden der alten Oxoniumtheorie, so besitzen die Säureverbindungen des Hydrats folgende Formel:



Die von Fromm und Höller als auffällig bezeichnete Annahme, die ätherartige Sauerstoffbindung werde durch die kalten, verdünnten Säuren gesprengt, ist dann nicht nötig.

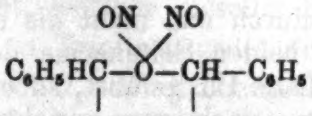
Wie ich aber gezeigt habe, besitzen die sogenannten Oxoniumsalze wahrscheinlich nicht die obige Formel mit vierwertigem Sauerstoff, sondern es findet tatsächlich eine Auf-

spaltung statt;[1]) die einfachen Oxoniumsalze haben eine esterartige Konstitution. Diese Annahme wird nun durch die erste Bildungsart der Salze des Duplobenzylidenthioacetons in interessanter Weise bestätigt. Das Duplobenzylidenthioaceton addiert bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure ein Molekül Wasser und ein Molekül Salzsäure. Diese Addition kann normaler Weise kaum an anderer Stelle, als an den doppelten Bindungen erfolgen, und Fromm und Höller nehmen tatsächlich auch aus schwerwiegenden Gründen die entsprechende Formel für das Additionsprodukt an:

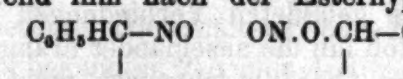


Diese Formel ist aber nichts anderes, als die von mir für alle Oxoniumsalze angenommene Esterformel, die damit eine neue experimentelle Stütze gewinnt.

Fromm und Höller fügen auch zu den von mir angeführten Beispielen von Anlagerungsverbindungen, die gegen die alte Oxoniumtheorie sprechen (Acetylchlorid, Dimethylsulfat, Jodmethyl) ein neues hinzu, das Anlagerungsprodukt von salpetriger Säure an das Duplobenzylidenthioaceton von der Formel $C_{20}H_{20}S_2.N_2O_3$. Da das Nitrit sich ebenso wie die Oxoniumsalze verhält und wie diese bei der Verseifung das Hydrat liefert, müßte es nach der alten Oxoniumtheorie die sehr unwahrscheinliche Formel:

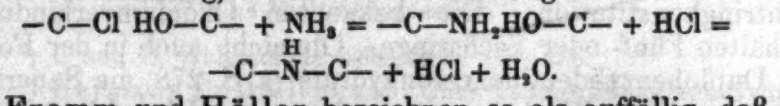


besitzen, während ihm nach der Esterhypothese die Formel



zukäme.

Ammoniak nimmt aus den Säureverbindungen Säure heraus und bildet einen stickstoffhaltigen, sauerstofffreien Körper, in dem der Stickstoff ebenfalls brückenförmig gebunden sein muß. Auch diese Reaktion steht mit einer esterartigen Konstitution besser im Einklang, als mit einer salzartigen

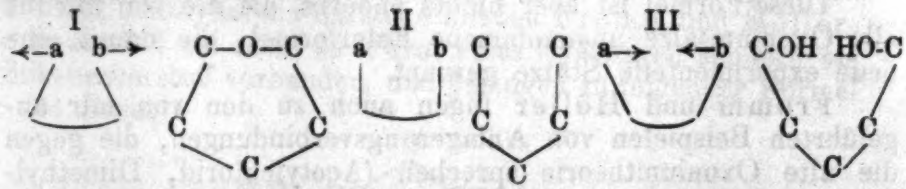


Fromm und Höller bezeichnen es als auffällig, daß der Körper so leicht durch Säuren seines Stickstoffs wieder beraubt und in die Säureanlagerungsverbindungen zurückverwandelt

[1]) Dies. Journ. [2] 74, 373—377 (1906).

wird. Es ist dies aber kaum auffälliger, als die ganze Oxoniumsalzbildung überhaupt, und wie diese auf die eigentümlichen Spannungsverhältnisse in den Oxoniumringsystemen zurückzuführen, welche den Substituenten an der Brücke eine besondere Beweglichkeit verleihen.[1]) Der Weg der Reaktion bei der Einwirkung der verdünnten Säure auf die stickstoffhaltige Verbindung ist der umgekehrte, wie bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Säureanlagerungsverbindung; möglicherweise schieben sich in beiden Fällen Glycol- und Ätherform —COH HOC— und —C-O-C— noch dazwischen.

Die Spannungsverhältnisse in derartigen Ringen lassen sich vielleicht durch das grobe Bild einer U-förmigen Stahlfeder am besten wiedergeben. Die natürliche Lagerung der Kohlenstoffkette in den Oxoniumringsystemen entspreche der Ruhelage der Feder II:



Die Sauerstoffbrücke nähere nun die beiden Enden a und b einander; dadurch muß die Lage I mit nach außen gerichteter Spannung entstehen. Die Sauerstoffbrücke ist in diesem System so leicht aufspaltbar, weil eben die Aufspaltung durch diese nach außen gerichtete Spannung begünstigt ist. Die Aufspaltung hat aber die Einführung neuer Gruppen in a und b zur Folge. Wird dadurch nun nicht die neutrale Lage II erreicht, sondern die beiden Seitenarme der Kette über diese hinaus in die neue Lage III geführt, so erhält der enstandene Körper eine neuartige, nach innen gerichtete Spannung, welche erklärt, weshalb die gebildeten Verbindungen auf verhältnismäßig geringen Anstoß hin die auseinander drängenden Gruppen abwerfen und wieder über die chemisch nicht mögliche neutrale Lage hinausgehend, die Brücke zurück bilden. Auf den möglichen Zusammenhang derartiger Spannungsverhältnisse mit Fluoreszenzerscheinungen wird noch zurückzukommen sein.

Auffällig an der Oxoniumsalzbildung des Duplobenzylidenthioacetonhydrats ist die von den Verfassern angenommene Achtringkonstitution. Die bekannten Oxoniumverbindungen enthalten Fünf- oder Sechsringe. Ob nicht auch in der Formel des Duplobenzylidenthioacetonhydrats (s. S. 278) die Sauerstoffbrücke um ein Glied herunter oder eine Schwefelbrücke um ein Glied hinaufzuschieben ist, wird wohl die angekündigte Konstitutionsaufklärung ergeben.

[1]) Dies. Journ. [2] 74, 376 (1906).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

74. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen;

von

Theodor Curtius.

III. Abhandlung.[1])

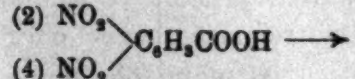
Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4-Dinitrobenzoesäure;

von

Hermann Fr. Bollenbach.[2])

Die 2,4-Dinitrobenzoesäure wurde dargestellt durch Oxydation von 2,4-Dinitrotoluol. Dieses Ausgangsmaterial wurde zur folgenden Arbeit in reichlicher Menge von der Chemischen Fabrik Elektron-Griesheim in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Bei der Oxydation wurde nach einem Verfahren gearbeitet, welches dieselbe Fabrik zur Oxydation des Trinitrotoluols zu Trinitrobenzoesäure[3]) anwendet.

Beim Kochen von 2,4-Dinitrobenzoesäure in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Hydrazinhydrat entsteht 2-Nitro-4-Amidobenzoesäure. Die erhaltene Säure ist nämlich verschieden von der bereits bekannten 2-Amido-4-Nitrobenzoesäure[4]), welch letztere gleichfalls aus 2,4-Dinitrobenzoesäure durch partielle Reduktion hervorgehen könnte:



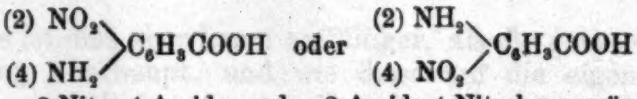
2,4-Dinitrobenzoesäure

[1]) I. und II. Abhandlung siehe Seite 233—263.

[2]) Hermann Fr. Bollenbach: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4-Dinitrobenzoesäure. Inaug.-Diss. Heidelberg, 1902. Druck von K. Rössler.

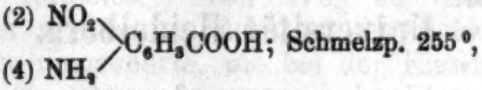
[3]) Chem.-Ztg. 1902, I, 15.

[4]) Seidel u. Bittner, Wiener Mon. 23, 425 (1902).

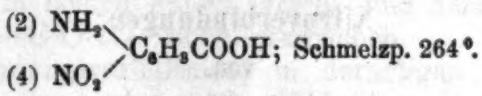


2-Nitro-4-Amido- oder 2-Amido-4-Nitrobenzoesäure.

Säuren:

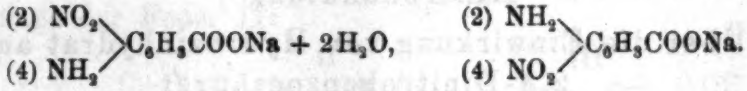


2-Nitro-4-Amidobenzoesäure

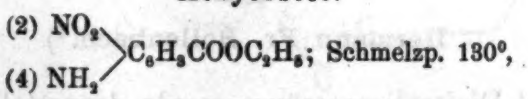


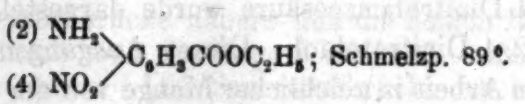
2-Amido-4-Nitrobenzoesäure

Natronsalze:



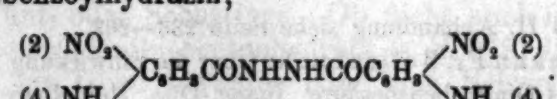
Äthylester:



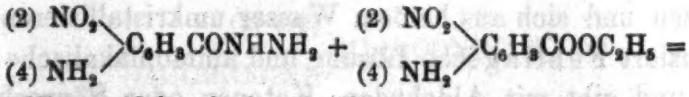


Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4-Dinitrobenzoesäure wird mithin von den beiden vorhandenen Nitrogruppen die in Para-Stellung zur Carboxylgruppe befindliche in die Amidogruppe übergeführt.

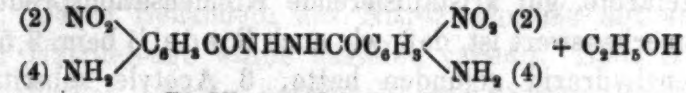
Hydrazinhydrat und 2,4-Dinitrobenzoesäureäthylester wirken in verschiedener Weise auf einander ein, je nachdem man das Hydrazinhydrat in die Lösung des Esters gibt oder die Lösung des Esters in das Hydrazinhydrat. Fügt man Hydrazinhydrat zu einer alkoholischen oder ätherischen Lösung von 2,4-Dinitrobenzoesäureäthylester, so entsteht nicht, wie man erwarten sollte, Dinitrobenzoesäure- oder Nitroamidobenzoesäurehydrazid, sondern Nitroamidobenzoesäureester neben Bis-Nitroamidobenzoylhydrazin;



Es wirkt also das zuerst entstehende Nitroamidohydrazid auf noch vorhandenen Nitroamidoester ein im Sinne der Gleichung:



Nitroamidobenzhydrazid Nitroamidobenzoesäureester



Bis-Nitroamidobenzoylhydrazin.

Bei sämtlichen, zahlreich modifizierten Versuchen wurde stets ein Gemisch dieser beiden Körper erhalten, wobei bald die Bildung des einen überwog, bald die des anderen. Das Hydrazid der 2, 4-Dinitrobenzoesäure entstand nicht.

Trägt man aber die warme Lösung des Dinitrobenzoesäureesters in Alkohol langsam in eine ebensolche von überschüssigem Hydrazinhydrat ein, so entsteht unter starker Gasentwicklung nur Nitroamidobenzoesäureäthylester. Es tritt keinerlei Hydrazidbildung ein. Versuche, diesen Ester in alkoholischer Lösung mittels Hydrazinhydrat in das Hydrazid überzuführen, verliefen resultatlos. Tagelanges Kochen am Rückflußkühler, wie mehrstündiges Erhitzen im Einschlußrohr führten nicht zum Ziele. Ebenso wurde auch 2, 4-Dinitrobenzoesäureester im Einschlußrohr durch Hydrazinhydrat nur zum Nitroamidoester ohne Hydrazidbildung reduziert. Daß hier die Reduktion der Nitrogruppe leichter vor sich geht, als die Bildung des Hydrazids, ist außerordentlich auffallend. Während Riedel[1]) leicht zu dem Dinitrohydrazid der 3, 5-Säure gelangte und bei der Reduktion derselben zur Nitroamidosäure mehrere Tag lang kochen mußte, wird der Ester der 2, 4-Dinitrobenzoesäure sofort reduziert, ein Umstand, der auf die verschiedene Stellung der Nitrogruppen zurückzuführen ist. Die Nitrogruppe in Metastellung zur Carboxylgruppe setzt somit der Reduktion größeren Widerstand entgegen, als die weiter entfernte Nitrogruppe in Parastellung.

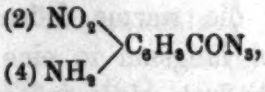
2-Nitro-4-Amidobenzhydrazid erhält man aber, wenn 2-Nitro-4-Amidobenzoesäureester mit einem großen Überschuß von Hydrazinhydrat gekocht wird. 2-Nitro-4-Amidobenzhydrazid fällt nach dem Erkalten der Mischung in schönen, gelbroten Säulen aus, die bei 212° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit

[1]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung Seite 243.

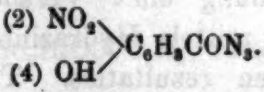
schmelzen und sich aus heißem Wasser umkristallisieren lassen. Es reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung und gibt mit Aldehyden, Ketonen oder Säurechloriden schön gefärbte, gut kristallisierende Kondensationsprodukte.

Bemerkenswert ist, daß, wie auch Riedel[1]) beim 3,5-Nitroamidobenzhydrazid gefunden hatte, 3 Acetyle substituierend eintreten können, während nur ein Dibenzoylderivat erhalten werden konnte.

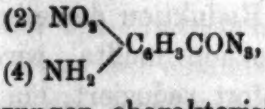
Läßt man auf 2-Nitro-4-Amidobenzhydrazid Natriumnitrit in essigsaurer Lösung einwirken, so erhält man, je nach den Bedingungen, Nitroamidobenzazid,



oder unter Gasentwicklung eine harzige Masse, die vielleicht das Nitrooxybenzazid enthält,



Gibt man zur Lösung des Hydrazids in Essigsäure vorsichtig wenig Natriumnitrit, so trübt sich sofort die Flüssigkeit, und bald fallen gelbe Flocken aus. Durch Erhitzen auf dem Platinblech verpufften sie sehr lebhaft. In Wasser, Alkohol und Äther waren sie unlöslich. Da eine Reinigung des Körpers nicht vorgenommen werden konnte, wurde er als Nitroamidobenzazid von der Formel,



durch folgende Umsetzungen charakterisiert:

I. Kochen mit Anilin führte das Azid in ein 2-Nitro-4-Amidobenzanilid über, welches analysiert werden konnte und folgende Konstitution besitzt,

Durch Kochen mit Eisessig entstand aus diesem Nitroamidobenzanilid ein schön kristallisierender Körper, dessen Analysen ein Nitroacetamidobenzanilid von der Formel,

---

[1]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung Seite 258.

$$(2)\ NO_2 \\ (4)\ (CH_3CO)NH \Big\rangle C_6H_3CONHC_6H_5,$$

ergaben.

II. Durch Behandeln des Nitroamidoazids mit sehr verdünnter Natronlauge wurde dasselbe verseift. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung entwickelte sich Stickstoffwasserstoffsäure und fiel zunächst das Natriumsalz der Nitroamidobenzoesäure in gelbbraunen Kristallen aus. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wurde daraus die freie Säure abgeschieden und nach dem Umkristallisieren an ihrem Schmelzpunkt erkannt.

III. Die Analyse des aus dem Nitroamidobenzazid durch Umlagerung entstehenden Harnstoffs, sowie die Spaltungsprodukte dieses Körpers und des ebenso erhaltenen Urethans zeitigten Resultate, wie sie nur Abkömmlinge eines Nitroamidobenzazids, nicht aber Nitrooxybenzazids liefern konnten.

Ich versuchte, analog dem Verfahren von Riedel[1]), zu einem Nitrooxybenzazid zu gelangen, indem auf das Nitroamidoazid nochmals salpetrige Säure einwirken gelassen wurde. Dabei entstand aber eine äußerst heftige Gasentwicklung, und das Nitroamidobenzazid wurde zerstört. Aus der schmierigen, harzigen Masse konnte kein einheitlicher Körper isoliert werden.

Durch Kochen von 2-Nitro-4-Amidobenzazid mit Wasser entsteht nach der Gleichung:

$$2\ \begin{matrix} NO_2 \\ NH_2 \end{matrix}\Big\rangle C_6H_3CON_3 + H_2O = CO_2 + 2N_2 + CO\Big\langle \begin{matrix} NHC_6H_3\langle^{NO_2\ (2)}_{NH_2\ (4)} \\ NHC_6H_3\langle^{NO_2\ (2)}_{NH_2\ (4)} \end{matrix}$$

Nitroamidobenzazid — sym. Bis-Nitroamidophenylharnstoff

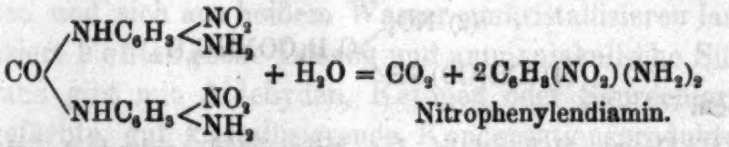
sym. Bis-Nitroamidophenylharnstoff. Gleichzeitig ist in der Mutterlauge spontan schon das Spaltungsprodukt des letzteren, das erwartete und bereits bekannte 2-Nitro-4-Phenylendiamin,

$$(2)\ NO_2C_6H_3\Big\langle \begin{matrix} NH_2\ (1) \\ NH_2\ (4) \end{matrix},$$

enthalten. Das letztere wird aus dem Harnstoff am besten durch Kochen mit Natronlauge dargestellt:

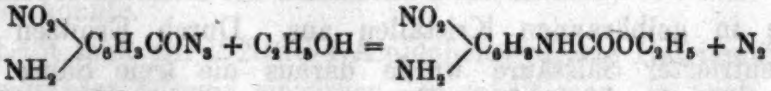
---

[1]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung Seite 260.



Bis-Nitroamidophenylharnstoff — Nitrophenylendiamin.

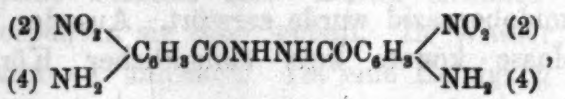
Kocht man 2-Nitro-4-Amidobenzazid mit Alkohol, so kann man das Urethan, welches nach der Gleichung:



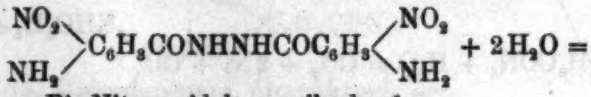
Nitroamidobenzazid — Nitroamidophenylurethan

entsteht, nicht rein erhalten. Das nach dem Verjagen des Alkohols zurückbleibende, dickflüssige, braune Öl gab aber durch Kochen mit Natronlauge nach dem Ansäuern dieselben Flocken von 2-Nitro-4-Phenylendiamin, die bei der Spaltung des Harnstoffs erhalten wurden.

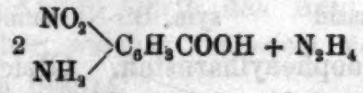
Bei mehrstündigem Kochen von 2-Nitro-4-Amidobenzhydrazid mit überschüssiger alkoholischer Jodlösung am Rückflußkühler scheiden sich gelbrote Flocken aus, die nach dem Umkristallisieren bei 238° schmelzen und mit dem schon früher erwähnten Bis-Nitroamidobenzoylhydrazin,



identisch sind. Durch alkoholische Salzsäure wird letzteres im Einschlußrohr im Sinne folgender Gleichung:



Bis-Nitroamidobenzoylhydrazin



Nitroamidobenzoesäure — Hydrazin

in die Komponenten zerlegt.

Experimentelles.

Darstellung von 2,4-Dinitrobenzoesäure, $C_6H_3(NO_2)_2COOH$.

Die Darstellung der 2,4-Dinitrobenzoesäure wurde zuerst nach dem von Hübner[1]) angegebenen Verfahren versucht, indem p-Nitrobenzoesäure mit „stärkster" Salpetersäure nitriert wurde. Gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure gab hierbei keine Einwirkung. Rote rauchende Salpetersäure verwandelte die p-Nitrobenzoesäure in eine Kristallmasse, die bei 140° schmolz. Dieselbe wurde auf Glaswolle abgesaugt, tüchtig ausgewaschen und umkristallisiert. Hierbei zeigte sich nun, daß die Substanz ein Gemisch zweier isomerer Säuren war, die zuerst durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden mußten. Dabei wurde 2,4-Dinitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 179° und 3,4-Dinitrobenzoesäure vom Schmelzp. 161° erhalten, welche beide auch nebeneinander schon früher von Claus und Halberstadt[2]) beim Nitrieren von p-Nitrobenzoesäure im Einschlußrohr beobachtet worden waren. Da die Bleisalze der beiden Säuren verschiedene Löslichkeitsverhältnisse zeigten, so gelang mir die Trennung in folgender Art. Ich führte das Säuregemisch durch Behandeln mit Bariumcarbonat in die Bariumsalze über. Auf Zusatz der nötigen Menge Bleiacetat fiel das schwer lösliche Bleisalz der 3,4-Dinitrobenzoesäure aus. Die Säure wurde aus dem letzteren durch Salpetersäure abgeschieden, während die 2,4-Dinitrobenzoesäure aus dem Filtrat vom Bleisalz der 3,4-Säure durch Eindampfen und Versetzen mit Schwefelsäure erhalten wurde. Da dieses Verfahren aber zu zeitraubend war und zu geringe Ausbeuten lieferte, versuchte ich, 2,4-Dinitrobenzoesäure durch Oxydation von 2,4-Dinitrotoluol darzustellen.

Versuche, 2,4-Dinitrotoluol zu oxydieren, sind schon von Tiemann und Judson[3]) unternommen worden. Dieselben gelangten durch zweiwöchentliches Digerieren von 2,4-Dinitrotoluol mit Salpetersäure im Einschlußrohr zu der entsprechenden Säure.

---

[1]) Ann. Chem. 222, 79 (1884).
[2]) Ber. 13, 815 (1880). [3]) Ber. 3, 223 (1870).

Folgendes Verfahren[1]) gab die besten Resultate:

100 g 2,4-Dinitrotoluol werden in einer Reibschale fein zerrieben und in einem 2 l fassenden Stehkolben mit 600 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Dieses Gemisch erwärmt man auf 45°—50° bis zur Lösung des Dinitrotoluols und gibt dann unter Rühren im Laufe von zwei Stunden 100 g Chromsäure in kleinen Portionen hinzu. Dabei muß durch Wasserkühlung die Temperatur unter 60° gehalten werden, sonst tritt heftige Verbrennung unter Feuererscheinung ein. Nunmehr gibt man in ganz kleinen Mengen unter beständiger Kühlung so lange Wasser zu der Flüssigkeit, bis sich ein Kristallbrei in dem Kolben abscheidet. Man läßt hierauf noch eine Weile stehen, saugt dann die Masse ab und wäscht mit Wasser gut aus. Das Produkt ist ein Gemisch von unverändertem Dinitrotoluol und der gewünschten 2,4-Dinitrobenzoesäure. Durch Behandeln mit kalter Sodalösung wird nur die Säure aufgelöst. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt letztere aus dem Filtrat in roten Kristallen aus, die bei 172°—175° schmelzen. Um die Säure zu entfärben, löst man sie in Soda und leitet so lange Chlorgas ein, bis aus einer kleinen Probe nach dem Versetzen mit Schwefelsäure die Dinitrobenzoesäure in weißen Kristallen ausfällt. Die reine Substanz schmilzt bei 179°, ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, schmilzt unter heißem Wasser und zeigt alle Eigenschaften der von Hübner[2]) beschriebenen Säure.

Aus 100 g 2,4-Dinitrotoluol erhält man nach diesem Verfahren 40—45 g roher Säure und ebensoviel unverändertes Dinitrotoluol zurück. Ich habe die Beobachtung gemacht, daß, wenn das wiedergewonnene Dinitrotoluol von neuem oxydiert wird, die Ausbeute an Dinitrobenzoesäure wesentlich schlechter ist, als aus der frischen Substanz.

Darstellung von 2-Nitro-4-Amidobenzoesäure aus 2,4-Dinitrobenzoesäure mit Hydrazinhydrat,

$$\begin{matrix}(2)\ NO_2\\(4)\ NH_2\end{matrix}\Big\rangle C_6H_3COOH.$$

---

[1]) Vgl. Chem.-Ztg. 1902, I, 15.

[2]) Hübner, Ann. Chem. 222, 80 (1884).

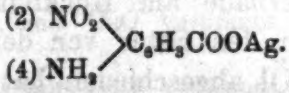
Diese bisher noch unbekannte Säure wird, wie folgt, gewonnen: Man löst 10 g 2,4-Dinitrobenzoesäure in 30 ccm ganz absolutem Alkohol und gibt 10 ccm reinstes Hydrazinhydrat hinzu. Die Flüssigkeit erwärmt sich etwas; ein goldgelber Niederschlag, sehr wahrscheinlich dinitrobenzoesaures Diammonium, entsteht. Man kocht, ohne abzufiltrieren, so lange am Rückflußkühler, bis die Gasentwicklung aufhört und eine Probe nach dem Abkühlen keine gelben Kristalle mehr absetzt. Hierauf verjagt man einen Teil des Alkohols, verdünnt mit Wasser und versetzt nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure: 2-Nitro-4-Amidobenzoesäure scheidet sich als rötlich gefärbter, kristallinischer Niederschlag aus, der im Überschuß der verdünnten Säure nicht löslich ist. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert.

2-Nitro-4-Amidobenzoesäure bildet ziegelrote Nädelchen vom Schmelzpunkt 255°, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Die außerdem in Betracht kommende 2-Amido-4-Nitrobenzoesäure[1]) ist orangegelb, in Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 264°.

0,1542 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,262 g CO_2 und 0,0458 g H_2O.
0,0552 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 756 mm und 23° 7,6 ccm N.

	Berechnet für $C_7H_6O_4N_2$:	Gefunden:
C	46,15	46,34 %
H	3,29	3,30 „
N	15,38	15,43 „.

2-nitro-4-amidobenzoesaures Silber,



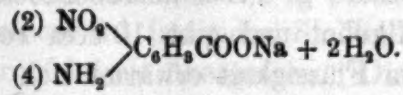
Man löst Nitroamidobenzoesäure in möglichst wenig reinem Ammoniak und fällt mit Silbernitrat. Die grünlichbraunen Schuppen werden mit Wasser und Alkohol tüchtig gewaschen und getrocknet. Sie sind in Wasser, Alkohol, Äther und Mineralsäuren schwer löslich.

0,2090 g, vorsichtig im Porzellantiegel geglüht, hinterließen 0,0794 g Ag.

	Berechnet für $C_7H_5O_4N_2Ag$:	Gefunden:
Ag	37,37	37,99 %.

[1]) Seidel, Ber. 34, 4352 (1901).

2-nitro-4-amidobenzoesaures Natrium,



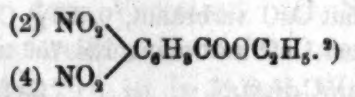
Die Säure wurde in der berechneten Menge wäßrigem Ätznatron gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt. Der hierbei entstehende rotbraune, körnige Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser, dem eine Spur Salzsäure zugesetzt war, tüchtig ausgewaschen und getrocknet. Das Salz ist in Alkohol etwas löslich.

I. 0,2718 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,0808 g Na_2SO_4.
II. 0,1886 g gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,0572 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_7H_3O_4N_2Na + 2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Na	9,58	9,64	9,80 %.

Das Natriumsalz der isomeren 2-Amido-4-Nitrobenzoesäure[1]) ist kristallwasserfrei.

2,4-Dinitrobenzoesäureäthylester,



Am besten verfährt man, wie ich gefunden habe, zur Darstellung dieses Esters, wie folgt: In eine Lösung von 50 g Dinitrobenzoesäure in 150 ccm Alkohol leitet man bis zur Sättigung trockene Salzsäure ein und kocht dann 5—6 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen trennt man den Ester von der Flüssigkeit, in der er sich als dunkles Öl abgeschieden hat, im Scheidetrichter, löst ihn in Äther und schüttelt mit Soda tüchtig durch. Die ätherische Lösung wird hierauf verdunstet und das zurückbleibende Öl im Exsikkator getrocknet. Der Ester bildet ein dunkelrotes Öl, das nach mehrtägigem Stehen im Vakuum kristallinische Formen annimmt und dann bei 41° schmilzt. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, erhält man ihn zuweilen

[1]) Seidel u. Bittner, Wiener Mon. 23, 426 (1902).
[2]) Dies. Journ. [2] 52, 428, Anm. 2 (1895).

in hübschen, weißen Nadeln (Schmelzp. 41°), die sehr leicht in die ölige Modifikation übergehen. Der Ester wird schon durch Kochen mit Wasser verseift. Die Ausbeute beträgt 20% der Theorie.

Da der Ester bei den ersten Versuchen nur als Öl erhalten wurde, stellte ich ihn auch durch Kochen von Jodäthyl mit 2,4-dinitrobenzoesaurem Silber dar. Das so erhaltene Öl wurde in Alkohol gelöst. Bei langsamem Verdunsten wurden seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 41° erhalten.

2-Nitro-4-Amidobenzoesäureäthylester,

$$\begin{matrix}(2)\ NO_2\\(4)\ NH_2\end{matrix}\Big\rangle C_6H_3COOC_2H_5.$$

Zu einer warmen Lösung von 5 g Hydrazinhydrat in 5 g absolutem Alkohol gibt man langsam unter Umschütteln eine Lösung von 10 g 2,4-Dinitrobenzoesäureester in 25 ccm absolutem Alkohol. Nach dem Eintragen, während dessen eine starke Gasentwicklung zu bemerken ist, kocht man noch 3 Stunden lang am Rückflußkühler, destilliert dann einen Teil des Alkohols ab und versetzt die Flüssigkeit mit Wasser. Es fallen gelbe Kristalle aus, die in Alkohol und Äther leicht löslich, in kaltem Wasser aber unlöslich sind. Sie können aus verdünntem Alkohol und heißem Wasser umkristallisiert werden und bilden dann hellgelbe Nadeln, die bei 130° schmelzen.

Der isomere 2-Amido-4-Nitrobenzoesäureäthylester schmilzt bei 89°.[1])

I. 0,1344 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2524 g CO_2 u. 0,0564 g H_2O.
0,1002 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 748 mm und 17° 11,8 ccm N.

II. 0,1282 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 756 mm und 11° 14,2 ccm N.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_2$:	Gefunden: I.	II.
C	51,43	51,22	— %
H	4,76	4,66	— „
N	13,33	13,44	13,14 „.

Kocht man den so erhaltenen Nitroamidobenzoesäureester bis zur vollständigen Lösung mit sehr verdünnter Natronlauge,

[1]) Seidel u. Bittner, Wiener Mon. 23, 430 (1902).

so fallen nach vorsichtigem Zusatz von wenig konzentrierter Salzsäure rötliche Kristalle aus, die den Schmelzp. 255° zeigten und mit der durch Reduktion der Dinitrobenzoesäure direkt erhaltenen 2-Nitro-4-Amidobenzoesäure identisch waren.

Versuche, den Nitroamidobenzoesäureester durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure zu gewinnen, führten nicht zu dem gewünschten Resultat.

Versuche, das Hydrazid der 2,4-Dinitrobenzoesäure darzustellen.

4 g Dinitrobenzoesäureester wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 1 g Hydrazinhydrat versetzt und 8 Stunden lang gekocht. Durch Versetzen der Lösung mit Wasser erhält man einen Kristallbrei, der abgesaugt und mit Sodalösung in der Kälte behandelt wird. Bis-Nitroamidobenzoylhydrazin geht in Lösung. Nitroamidobenzoesäureester bleibt zurück. Aus der Lösung wird das Dihydrazid durch Ansäuern ausgefällt.

Dieselben Resultate wurden erhalten, als Dinitrobenzoesäureester in ätherischer Lösung mit Hydrazinhydrat geschüttelt wurde, oder, als man reines Hydrazinhydrat in stärkerer alkoholischer Verdünnung auf den Ester einwirken ließ.

2-Nitro-4-Amidobenzhydrazid,

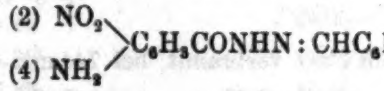
$$\begin{matrix}(2)\ NO_2\\(4)\ NH_2\end{matrix}\Big\rangle C_6H_3CONHNH_2.$$

2 g Nitroamidobenzoesäureäthylester werden mit 3 g etwas verdünntem Hydrazinhydrat (Siedep. 116°—118°) $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler zu gelindem Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich aus der dunkelroten Flüssigkeit ungefähr 1 g gelbrote, warzige Kristalle ab, die, aus heißem Wasser umkristallisiert, goldgelbe Blättchen oder rötlichgelbe Säulen bilden und bei 212° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Sie sind in Alkohol, Alkalien, verdünnten Mineralsäuren und Hydrazinhydrat leicht, in Eisessig schwer, in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin unlöslich. Ihre wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlingsche Lösung beim Erwärmen. Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen noch 0,3 g Hydrazid gewonnen werden.

I. 0,1362 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2135 g CO_2 u. 0,0524 g H_2O.
0,1992 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 754 mm u. 19° 50 ccm N.
II. 0,1232 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1932 g CO_2 u. 0,048 g H_2O.
0,0398 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 754 mm u. 23° 10,1 ccm N.

	Berechnet für $C_7H_8O_3N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	42,86	42,75	42,77 %
H	4,08	4,27	4,33 „
N	28,57	28,61	28,37 „.

Benzal-2-Nitro-4-Amidobenzoylhydrazin,

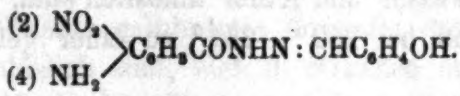


Das Hydrazid wird in heißem Wasser gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt. Es bildet sich bald ein dunkelgelber Niederschlag, welcher abfiltriert, mit Wasser tüchtig gewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert wird. Die unscheinbaren, gelben Kristalle schmelzen bei 187°—189° zu einer dunklen Flüssigkeit, sind in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Wasser, Chloroform, Benzol und Äther unlöslich.

0,0636 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 762 mm und 22° 11 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_4$:	Gefunden:
N	19,72	19,65 %.

o-Oxybenzal-2-Nitro-4-Amidobenzoylhydrazin,

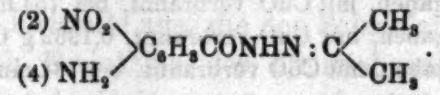


Man löst 1 g Hydrazid und 1 g o-Oxybenzaldehyd, jedes für sich, in heißem Wasser, gießt die Lösungen zusammen und schüttelt kräftig. Es bildet sich ein gelber Niederschlag; derselbe wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die schönen, glänzenden Kristalle schmelzen bei 210°. Sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther aber löslich.

0,1276 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2632 g CO_2 und 0,0452 g H_2O.
0,0550 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 754 mm und 16° 8,9 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4N_4$:	Gefunden:
C	56,00	56,25 %
H	4,00	3,93 „
N	18,67	18,72 „.

Aceton-2-Nitro-4-Amidobenzoylhydrazin,

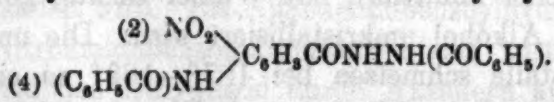


Man löst das Hydrazid in heißem Wasser, läßt abkühlen, filtriert eventuell von sich wieder abscheidendem Hydrazid ab und schüttelt längere Zeit mit Aceton. Es tritt Trübung ein, und nach Eindampfen der Lösung scheiden sich feine, goldgelbe Kristalle ab. Dieselben werden aus Wasser umkristallisiert; sie lösen sich leicht in Alkohol und auch in Äther und schmelzen bei 204°—206°.

0,1084 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 744 mm und 22° 23,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N_4$:	Gefunden:
N	23,73	23,71 %

Dibenzoyl-2-Nitro-4-Amidobenzoylhydrazin,

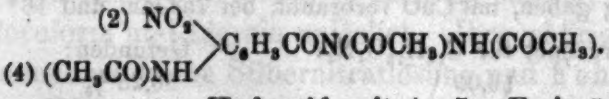


Eine Lösung von 1 g Hydrazid in heißem Wasser wird mit viel Natronlauge versetzt, und die Flüssigkeit mit 4—5 g Benzoylchlorid durchgeschüttelt. Es entsteht sofort eine Trübung, und ein grauer, asbestähnlicher Körper scheidet sich aus. Derselbe wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält dann unscheinbare Kristalle, die in Wasser und Äther unlöslich sind, sich in Alkohol leicht lösen und bei 239°—241° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

I. 0,1412 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3238 g CO_2 u. 0,0508 g H_2O.
0,0438 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 754 mm u. 21° 5,4 ccm N.
II. 0,1324 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 754 mm u. 21° 16 ccm N.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_5N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	62,38	62,54	— %
H	3,96	3,99	— „
N	13,86	13,92	13,64 „.

Triacetyl-2-Nitro-4-Amidobenzoylhydrazin,



Man erwärmt 1 g Hydrazid mit 4—5 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Die gelbrote Farbe verschwindet, und

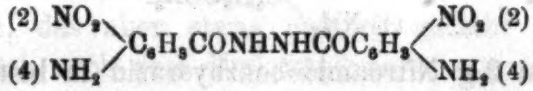
eine graue Masse, die in Wasser, Alkohol und Essigsäure leicht, in Äther aber unlöslich ist, scheidet sich ab. Durch Umkristallisieren aus sehr wenig heißem Wasser wird der Körper gereinigt. Die erhaltenen Blättchen schmelzen bei 255°.

I. 0,1462 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2612 g CO_2 u. 0,0608 g H_2O.
0,0509 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 758 mm u. 22° 7,9 ccm N.

II. 0,1436 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2552 g CO_2 u. 0,0606 g H_2O.
0,1146 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 750 mm u. 20° 17,7 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_6N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	48,45	48,72	48,47 %
H	4,35	4,62	4,69 „
N	17,39	17,53	17,44 „.

Bis-2-Nitro-4-Amidobenzoylhydrazin,



Wie oben angegeben, wurde das Bis-Nitroamidobenzoylhydrazin durch Einwirkung von alkoholischem Hydrazinhydrat auf Dinitrobenzoesäureester an Stelle des einfachen Hydrazids erhalten. Man gewinnt dasselbe ebenfalls, indem man das prim. Hydrazid zerreibt, Jodtinktur und Alkohol bis zur Lösung hinzugibt und mehrere Stunden lang am Rückflußkühler kocht. Aus der alkoholischen Lösung fallen beim Einengen oder auf Zusatz von Wasser gelbbraune Kristalle aus, die in Wasser und Äther unlöslich sind, sich in Alkalien und Mineralsäuren aber lösen. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser schmelzen sie bei 238°.

I. 0,0946 g, aus Dinitroester und Hydrazinhydrat direkt erhalten, gaben, mit CuO verbrannt, 0,1626 g CO_2 und 0,0302 g H_2O.
0,0504 g, aus Dinitroester und Hydrazinhydrat erhalten, gaben, mit CuO verbrannt, bei 750 mm und 17° 10,4 ccm N.

II. 0,1442 g, aus Dinitroester und Hydrazinhydrat erhalten, gaben, mit CuO verbrannt, 0,2462 g CO_2 und 0,0452 g H_2O.
0,1462 g, aus Dinitroester und Hydrazinhydrat erhalten, gaben, mit CuO verbrannt, bei 756 mm und 20° 29,8 ccm N.

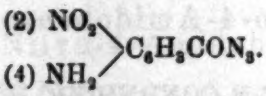
III. 0,1268 g, aus Dinitroester und Hydrazinhydrat erhalten, gaben, mit CuO verbrannt, bei 756 mm und 19° 26 ccm N.

IV. 0,1308 g, aus prim. Hydrazid mit Jodtinktur erhalten, gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 mm und 19° 26,8 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_6N_6$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	46,67	46,87	46,56	—	—	%
H	3,33	3,54	3,48	—	—	„
N	23,33	23,62	23,19	23,46	23,56	„.

Bis-Nitroamidobenzoylhydrazin wurde mit alkoholischer Salzsäure in der Bombe auf 110° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde zuerst mit Wasser verdünnt und das abgespaltene Hydrazinsalz durch Benzaldehyd als Benzaldazin vom Schmelzpunkt 93° nachgewiesen. Das Filtrat von letzterem wurde mit Soda neutralisiert und durch Salzsäure ein Niederschlag ausgefällt, der sich als Nitroamidobenzoesäure erwies.

2-Nitro-4-Amidobenzazid,



Man löst 2 g Nitroamidobenzhydrazid in heißem Wasser, gibt Eisessig hinzu und läßt erkalten. In die abgekühlte Flüssigkeit trägt man sehr vorsichtig eine Lösung von 1 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser ein. Sofort färbt sich die gelbe Lösung tief rot. Bei weiterem, tropfenweisem Zugeben der Nitritlösung trübt sich die Flüssigkeit, und eine schwache Gasentwicklung ist zu bemerken. Sobald sich aus der Flüssigkeit, die während der Operation fortwährend geschüttelt wird, rote Flocken ausscheiden, hört man mit dem Eintragen der Natriumnitritlösung auf, da der Niederschlag durch weitere Einwirkung der salpetrigen Säure zerstört wird. Die ausgeschiedenen Flocken werden rasch filtriert, mit Wasser tüchtig gewaschen und im Exsikkator gut getrocknet. Daß diese Substanz wirklich das Azid repräsentiert, wurde durch die Anilidbildung nachgewiesen. Die Stickstoffbestimmungen ergaben keine genauen Zahlen. 2-Nitro-4-Amidobenzazid ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich und verpufft auf dem Platinbleche sehr lebhaft. Schon durch sehr verdünnte Natronlauge wird es in der Kälte verseift. Versetzt man die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so fallen unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoffsäure gelbbraune Flocken aus. Diese enthalten Alkali. Sie wurden abfiltriert, mit konzentrierter Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Verjagen der Salzsäure wurde der Rückstand aus heißem Wasser umkristallisiert. Die roten Kristalle zeigten den Schmelzp. 255° der beschriebenen 2-Nitro-4Amidobenzoesäure.

2-Nitro-4-Amidobenzanilid,

(2) NO_2
(4) NH_2 $\rangle C_6H_3CONHC_6H_5$.

1 g Nitroamidobenzazid wird mit überschüssigem Anilin 6—8 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten scheiden sich lange, seidenglänzende, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 226° aus, die in Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich sind, in Anilin sich aber leicht lösen. Man kocht daher die Mutterlauge zur Entfernung des Anilins längere Zeit mit Wasser und erhält auf diese Weise noch gegen $^1/_3$ g des Anilids, das aber etwas gelblich gefärbt ist und diese Färbung auch nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser beibehält.

0,1436 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3201 g CO_2 u. 0,0540 g H_2O.
0,1162 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 748 mm u. 21° 16,8 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}O_3N_3$:	Gefunden:
C	60,70	60,79 %
H	4,28	4,18 „
N	16,34	16,19 „.

Acetyl-2-Nitro-4-Amidobenzanilid,

(2) NO_2
(4) $(CH_3CO)NH$ $\rangle C_6H_3CONHC_6H_5$.

Das oben beschriebene, aus dem Azid erhaltene Nitroamidobenzanilid wurde mit überschüssigem Eisessig $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich dunkelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 235° aus, die in kaltem Wasser, Alkohol und Äther unlöslich waren und nach dem Umkristallisieren aus viel heißem Wasser bei 238° zu einer braunen Flüssigkeit schmolzen.

I. 0,0700 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 754 mm u. 20° 8,4 ccm N.
II. 0,0444 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 758 mm u. 21° 5,5 ccm N.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_4N_3$:	Gefunden: I.	II.
N	14,04	13,55	14,06 %.

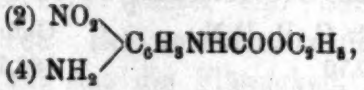
2-Nitro-4-Amidobenzazid und Alkohol.

0,5 g Nitroamidobenzazid wurden mit absolutem Alkohol übergossen und gekocht. Der entweichende Stickstoff wurde aufgefangen. Es ergaben sich bei 748 mm und 21° 66 ccm N.

Menge des freiwerdenden Stickstoffs:

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,52	14,78 %.

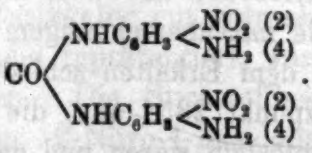
Nach mehrstündigem Kochen wurde von einem geringen Rückstande abfiltriert und der Alkohol abdestilliert. Ein dunkelroter Sirup blieb zurück, welcher in Alkohol und Äther löslich war, aber weder hieraus, noch aus heißem Wasser umkristallisiert werden konnte. Das Öl wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und dann vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Unter Kohlensäureentwicklung fielen dunkelbraune Flocken aus, die nach dem Umkristallisieren den Schmelzp. 137° des schon bekannten 2-Nitro-4-Phenylendiamins zeigten. Die sirupöse Masse dürfte demnach als das unreine Nitroamidophenylurethan,



anzusehen sein.

Die Zersetzung des Nitroamidobenzazids mit Alkohol wurde wiederholt untersucht und stets dieselben Resultate erhalten.

Sym. Bis-2-Nitro-4-Amidophenylharnstoff,



1 g Azid wurde mit viel Wasser mehrere Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde die dunkelrote Lösung von einer feinkörnigen, schwarzbraunen Masse abfiltriert. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt; die aus ihr ausfallenden dunkelbraunen Flocken zeigten nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt des 2-Nitro-4-Phenylendiamins (137°).

0,1120 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 754 mm und 17° 26,8 ccm N.

	Berechnet für $C_6H_7O_2N_3$:	Gefunden:
N	27,45	27,54 %.

Die auf dem Filter zurückgebliebene Masse war in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig unlöslich. Sie wurde in einer Reibschale ganz fein zerrieben, mit Alkohol und Wasser längere Zeit ausgekocht, getrocknet und dann analysiert. Die erhaltenen Werte paßten annähernd auf den erwarteten Harnstoff.

I. 0,0722 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 766 mm und 23° 15,4 ccm N.

II. 0,047 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 766 mm und 22° 10,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3N_6$:	Gefunden: I.	II.
N	25,30	24,23	24,78 %.

Durch längeres Kochen mit konzentrierter Natronlauge wurde dieser Harnstoff in Lösung gebracht. Beim Neutralisieren der alkalischen Flüssigkeit fielen rötliche Flocken von 2-Nitro-4-Phenylendiamin aus.

Weitere Versuche, mit Hydrazinhydrat Nitrogruppen zu reduzieren.[1])

Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin.

3 g Nitrobenzol wurden mit 3 g Hydrazinhydrat 6 Stunden lang in der Bombe auf 125° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich starker Druck. Der Inhalt wurde in einen Kolben gegeben, das Anilin mit Wasserdämpfen überdestilliert, mit Äther ausgezogen und nach dem Verjagen des Äthers fraktioniert. Bei 180°—182° ging Anilin über.

Reduktion von o-Nitrophenol zu o-Amidophenol.

5 g o-Nitrophenol wurden in der Bombe mit 5 g Hydrazinhydrat 5 Stunden lang auf 105° erhitzt. Die Bombe enthielt eine rotbraune Masse. Dieselbe wurde mit Wasser herausgespült und so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis der Geruch nach unverändertem o-Nitrophenol verschwunden war. Die zurückbleibenden Kristalle wurden abfiltriert. Sie bildeten

[1]) Vgl. die I. Abhandlung Seite 233 und 234.

nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser braune Schuppen vom Schmelzp. 170° des o-Amidophenols.

Reduktion von p-Nitrophenol zu p-Amidophenol.

3 g p-Nitrophenol wurden mit 4 g Hydrazinhydrat 8 Stunden lang in der Bombe auf 115° erhitzt. Die Bombe enthielt braune Kristalle, die beim Umkristallisieren den Schmelzp. 184° des p-Amidophenols zeigten.

Reduktion von m-Dinitrobenzol zu m-Nitranilin.

Man löst 5 g m-Dinitrobenzol in absolutem Alkohol und versetzt mit 5 g Hydrazinhydrat. Das m-Nitranilin fällt nach wenigen Minuten in goldgelben, langen Nadeln schon in der Kälte aus. Schmelzp. 114°.

Versuche, die m- und p-Nitrobenzoesäuren zu m- und p-Amidobenzoesäuren zu reduzieren.

3 g m- bezw. p-Nitrobenzoesäure wurden mit 5 g Hydrazinhydrat 10 Stunden lang im Einschlußrohr auf 125° erhitzt. In der Bombe fand sich nach dem Öffnen eine braune Flüssigkeit, aus welcher auf Zusatz von Salzsäure die unveränderte m- bezw. p-Nitrobenzoesäure wieder quantitativ ausfiel.

Dieser Versuch wurde öfters wiederholt, lieferte aber immer das gleiche Ergebnis.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Nitrosodimethylanilin

(nach Versuchen von Hans Clemm im Kieler Universitäts-Laboratorium).

Schüttelt man eine Lösung von p-Nitrosodimethylanilin in Ligroin mit Hydrazinhydrat, so geht die grüne Farbe der Flüssigkeit bald in eine hellbraune über. Beim Verdunsten des Ligroins scheiden sich braune Krusten aus, welche alsbald abgepreßt und mehrere Mal mit kaltem Alkohol, dann mit Äther ausgewaschen werden. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol erhält man braune, metallglänzende Nadeln von Tetramethyldiaminoazoxybenzol, die bei 243° schmelzen.

I. 0,1403 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3502 g CO_2 u. 0,0907 g H_2O.
0,1261 g gaben, mit CuO verbrannt, 21 ccm N bei 11° und 760 mm.

II. 0,127 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3160 g CO_2 u. 0,0875 g H_2O.
0,28 g gaben, mit CuO verbrannt, 48,3 ccm N bei 13° und 730 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}ON_4$:	Gefunden: I.	II.
C	67,61	68,07	67,86 %
H	7,04	7,19	7,65 „
N	19,72	19,85	19,57 „.

Aus den alkoholischen Filtraten der Azoxyverbindung destilliert nach dem Verdampfen des Lösungsmittels p-Amidodimethylanilin bei 257° über.

Schraube[1]) hat die Azoxyverbindung zuerst durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf p-Nitrosodimethylanilin dargestellt. Sehr bequem erhält man dieselbe Substanz, indem man in eine feuchte ätherische Lösung von p-Nitrosodimethylanilin überschüssiges Natriumamalgam bringt, worauf sich die Azoxyverbindung in wenigen Minuten quantitativ abscheidet.

---

75. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen;

von

Theodor Curtius.

IV. Abhandlung.

Über β-Nitro- und β-Amidophtalhydrazid;

von

Alfred Hoesch.[2])

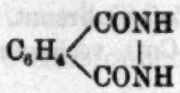
Foersterling hat schon versucht, das von ihm zuerst dargestellte Phtalhydrazid,[3])

---

[1]) Ber. 8, 619 (1875).

[2]) Alfred Hoesch: Über β-Nitro- und β-Amidophtalhydrazid. Inaug.-Diss. Heidelberg, 1904. Druck von K. Rössler.

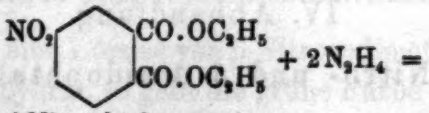
[3]) Dies. Journ. [2] 51, 371 (1895).



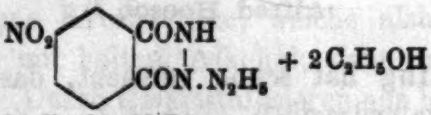
zu nitrieren, doch gelangte er zu keinem Resultate, da ein so starkes Nitrierungsmittel wie rauchende Salpetersäure, das er bei seinen Versuchen anwandte, auch bei Abkühlung des Gemisches auf -15^0 unter Stickstoffentwicklung oxydierend einwirkte.

Als ich auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Curtius die Foersterlingschen Nitrierungsversuche wieder aufnahm, fand ich seine Angaben bestätigt. Es gelang aber auch bei Anwendung etwas schwächerer Salpetersäure nicht, zu dem erwünschten Ziele zu kommen, da in diesem Falle das Phtalhydrazid unangegriffen blieb. Da sich also Phtalhydrazid nicht unmittelbar nitrieren ließ, wurde der Weg über die Nitrophtalsäure eingeschlagen, um aus letzterer ein Nitrophtalhydrazid zu erhalten. Hierbei ging ich von dem nach den Angaben Millers[1]) leicht darstellbaren neutralen β-Nitrophtalsäurediäthylester aus, der durch seinen niedrigen Schmelzpunkt von 33^0—34^0 charakterisiert ist. Erhitzt man den Ester, in der gleichen Menge Alkohol gelöst, mit Hydrazinhydrat, so bildet sich leicht das in Alkohol unlösliche Diammoniumsalz des β-Nitrophtalhydrazids,

nach folgender Gleichung:



β-Nitrophtalsäureester



β-Nitrophtalhydrazid-Diammonium.

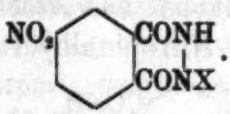
Dieses Salz ist ein schön dunkelrot gefärbter, in Wasser leicht löslicher Körper, der beim Versetzen der wäßrigen

[1]) Ann. Chem. 208, 224 (1881).

Lösung mit verdünnter Essigsäure, partiell schon beim längeren Kochen mit Wasser, in β-Nitrophtalhydrazid und Hydrazin dissoziiert. Die wäßrige Lösung spaltet beim Schütteln mit Benzaldehyd ein Molekül Hydrazin als Benzaldazin ab. Das Diammoniumsalz entsteht immer, auch wenn man weit weniger, als die zur Bildung des β-Nitrophtalhydrazids theoretisch notwendige Menge Hydrat anwendet. Es werden daher auf ein Molekül Ester immer 2 Mol. Hydrazinhydrat verbraucht. Die Ausbeuten an β-Nitrophtalhydrazid überstiegen nicht 45 % der Theorie; in der Mutterlauge konnte stets ein ziemlicher Teil unangegriffenen Esters nachgewiesen werden.

Bogert und Boroschek[1]) haben β-Nitrophtalhydrazid bereits kurz beschrieben.

β-Nitrophtalhydrazid zeigt im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie Phtalhydrazid. Der saure Charakter ist zwar diesem gegenüber, wie aus der schon erwähnten Bildung des Diammoniumsalzes hervorgeht, erhöht, doch kann man auch hier das zweite Imidwasserstoffatom nicht gegen Metall ersetzen: β-Nitrophtalhydrazid bildet nur Salze vom Typus,



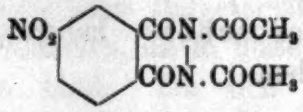
In Alkalien löst sich β-Nitrophtalhydrazid mit tief dunkelroter Farbe und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren, aber nicht, abweichend vom Phtalhydrazid, durch Kohlensäure abgeschieden. Auch hierin zeigt es sich also stärker sauer, als letzteres. Das Wesen der Hydrazigruppe, wie solches beim Phtalhydrazid zum Ausdruck kommt, erscheint durch den Eintritt der Nitrogruppe nicht verändert: Benzaldehyd und Brom wirken nicht ein, ebensowenig Reduktionsmittel. Die Hydrazigruppe wird erst durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck als Hydrazinsalz abgespalten. Starke Oxydationsmittel, wie Permanganat und Dichromat, oxydieren die Nitroverbindung ebenso leicht wie

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 740 (1901); Referat Chem. Centr 1901, II, 1160.

Phtalhydrazid. Gegen starke Salpetersäure ist sie weniger beständig, als dieses.

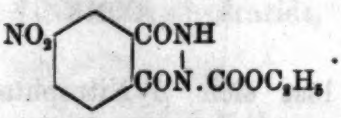
Läßt man auf β-Nitrophtalhydrazidkalium Jodmethyl unter Druck einwirken, so entsteht das in Alkohol leicht lösliche Methyl-β-Nitrophtalhydrazid,

β-Nitrophtalhydrazid bildet wie Phtalhydrazid beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat von der Formel,



Letzteres gibt schon beim Kochen mit Wasser Essigsäure ab.

Ein Einwirkungsprodukt von Monochloressigester auf das Kalisalz des Hydrazids, analog dem von **Foersterling**[1]) hergestellten Phtalhydrazidessigester zu erhalten, wurde vergeblich versucht, hingegen gibt Chlorkohlensäureester den gut charakterisierten, in Alkohol und Äther leicht löslichen Monocarbonsäureester des β-Nitrophtalhydrazids,



Die Verseifung dieses Esters führte nicht zu der entsprechenden Säure; denn schon beim Kochen mit Wasser bildet sich unter Kohlensäureabspaltung β-Nitrophtalhydrazid zurück.

Versuche, β-Nitrophtalhydrazid durch Zinn und Salzsäure zu reduzieren, erschienen infolge der verschwindend geringen Löslichkeit des Hydrazids in letzterer untunlich. Die Versuche wurden daher in alkalischer Lösung und zwar mit Schwefelammonium angestellt. Zu diesem Zwecke wird in die ammoniakalische Lösung des Hydrazids in der Wärme Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die anfangs dunkelrote Farbe der Lösung geht hierbei allmählich in Hellbraun über, ohne

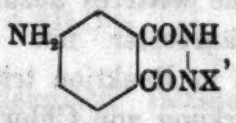
[1]) Dies. Journ. [2] 51, 382 (1895).

daß eine Ausscheidung von Schwefel bemerkbar wäre. Nach beendeter Reaktion wird das β-Amidophtalhydrazid aus der ammoniakalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure leicht abgeschieden. Im Gegensatz zu dem sehr schwer löslichen β-Nitrophtalhydrazid kann man β-Amidophtalhydrazid bequem aus heißem Wasser umkristallisieren, woraus es sich beim Erkalten in gelblich gefärbten Nadelbüscheln, die ein Molekül Kristallwasser enthalten, abscheidet.

β-Amidophtalhydrazid kann auch direkt aus β-Nitrophtalsäureester erhalten werden, indem man den bereits bei 33°—34° schmelzenden Körper verflüssigt und ohne Zusatz von Alkohol mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Ölbad auf 120°—130° erhitzt.

Dieser Prozeß erscheint bemerkenswert, da für gewöhnlich bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mononitrosäuren eine Reduktion der Nitrogruppe nicht eintritt.[1]) Daß im vorliegenden Falle, beim β-Nitrophtalsäureester, die Reduktion auch bei Anwesenheit nur einer Nitrogruppe durch Hydrazinhydrat gelingt, findet vielleicht eine Erklärung darin, daß man hierbei infolge des niedrigen Schmelzpunktes des angewandten Esters ganz ohne jede Verdünnungsflüssigkeit zu arbeiten imstande ist.

Wie schon der Umstand, daß β-Amidophtalhydrazid aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure ausgefällt werden kann, zeigt, sind in diesem Körper die sauren Eigenschaften durch den Austausch der negativen Nitrogruppe gegen die positive Amidogruppe abgeschwächt; noch mehr zeigt sich diese Abnahme der Acidität bei der Salzbildung. Ist β-Amidophtalhydrazid auch noch imstande, mit so starken Basen, wie denen der Alkalien oder alkalischen Erden, Salze vom Schema,

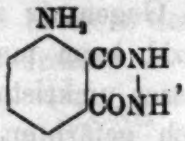


zu bilden — das Natriumsalz erscheint mit 7 Mol. Wasser kristallisierend —, so sind seine Salze mit schwächeren Basen, wie z. B. mit Kupferoxyd, nicht mehr beständig und gehen leicht beim Erhitzen mit Wasser unter Abspaltung von

[1]) Vgl. die III. Abhandlung Seite 300.

β-Amidophtalhydrazid und unter Farbenveränderung in basische Salze über.

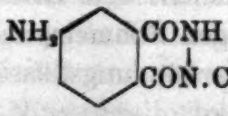
Das stellungsisomere α-Amidophtalhydrazid,



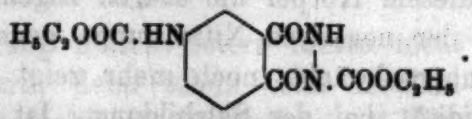
ist bereits von Schmitz[1]) gelegentlich einer Untersuchung über das Hydrazid der Hemimellithsäure dargestellt worden. Die Verbindung zeigte im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie das β-Amidophtalhydrazid.

Salze, in denen β-Amidophtalhydrazid als Base fungiert, konnten in keinem Falle erhalten werden. In der Wärme ist es zwar in verdünnten Säuren leicht löslich, doch scheidet es sich beim Erkalten aus saurer Lösung stets säurefrei wieder ab.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf β-Amidophtalhydrazidnatrium entsteht die in Alkohol lösliche Monoäthylverbindung,



Mit Chlorkohlensäureester bildet β-Amidophtalhydrazid nicht wie das Nitrohydrazid eine mono-, sondern eine disubstituierte Verbindung von der Zusammensetzung,

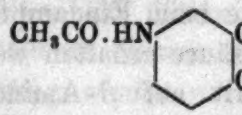


Denn da sowohl Phtalhydrazid wie β-Nitrophtalhydrazid mit nur einem Molekül Chlorkohlensäureester zu reagieren vermögen, ist wohl ohne weiteres anzunehmen, daß das zweite Molekül Chlorkohlensäureester mit der Amidogruppe des β-Amidophtalhydrazids in Reaktion tritt.

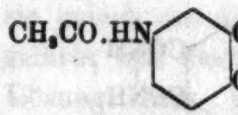
Analog der Einwirkung von Chlorkohlensäureester konnte man erwarten, daß bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf β-Amidophtalhydrazid Triacetyl-β-Amidophtalhydrazid,

---

[1]) Aloys Joseph Schmitz: Über das Hydrazid der Trimesinsäure und der Hemimellithsäure. Inaug.-Diss. Heidelberg, 1902. Druck von J. Hörning.



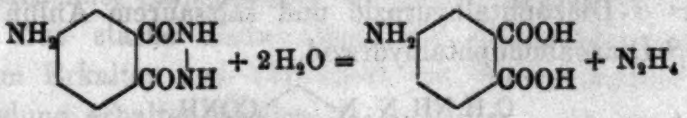
entstehen würde; denn, wie erwähnt, werden im Phtalhydrazid wie im β-Nitrophtalhydrazid beide Imidwasserstoffatome durch Acetylgruppen ersetzt. Es konnte jedoch auch bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid nur ein diacetylierter Körper erhalten werden. Daß die Amidogruppe durch Essigsäureanhydrid unangegriffen geblieben sein sollte, ist nicht wohl anzunehmen, es dürfte daher der eine Acetylrest in diese eingetreten, und außerdem also nur eine Imidogruppe des Hydrazinrestes substituiert sein. Letztere Auffassung wird noch durch den Umstand gestützt, daß nach erfolgter Acetylierung die Amidogruppe mit Natriumnitrit keine Reaktion mehr zeigt. Es ist also diesem Diacetyl-β-Amidophtalhydrazid die Konstitution,



zuzusprechen. Die Verbindung spaltet beim Erhitzen mit Wasser Essigsäure ab.

Wie β-Nitrophtalhydrazid wird auch β-Amidophtalhydrazid durch konzentrierte Salpetersäure beim Erwärmen unter heftiger Stickstoffentwicklung oxydiert und zwar leichter und schneller als jenes.

Durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure unter Druck wird, wie bei Phtalhydrazid und β-Nitrophtalhydrazid, die Hydrazigruppe glatt als Hydrazinsalz abgespalten. Nach der Theorie müßte die Reaktion nach der Gleichung

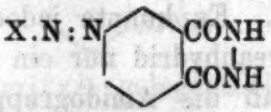


verlaufen und sich demnach salzsaure β-Amidophtalsäure bilden. Faust[1]) und Miller[2]) haben aber schon gezeigt, daß die salzsauren Salze der α-, wie der β-Amidophtalsäure beim Eindampfen ihrer wäßrigen Lösungen Kohlensäure abgeben und dabei in salzsaure m-Amidobenzoesäure übergehen. Auch

[1]) Ann. Chem. 160, 61 (1871).
[2]) Ann. Chem. 208, 245 (1881).

im vorliegenden Falle konnte beim Eindampfen der salzsauren Lösung nur m-Amidobenzoesäure erhalten werden.

Läßt man Natriumnitrit auf β-Amidophtalhydrazid in mineralsaurer Lösung einwirken, so entsteht das Diazohydrazisalz von der Formel,

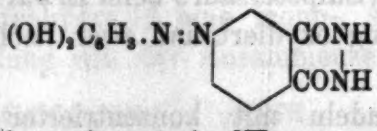


Von den mannigfachen Reaktionen, die eine Diazogruppe einzugehen vermag, wurde hier ihr Ersatz durch Hydroxyl, die Darstellung eines Azofarbstoffes aus der Diazoverbindung und Resorcin, die Darstellung eines gemischten Diazoamidokörpers und die Umlagerung des letzteren in den betreffenden Amidoazokörper praktisch durchgeführt.

Durch Erhitzen der Diazosalzlösung mit Wasser entstand β-Oxyphtalhydrazid,

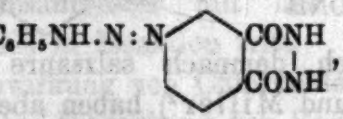
Die Reaktion verläuft glatt und liefert gute Ausbeuten.

Mit Resorcin kondensiert sich β-Diazophtalhydrazid zu dem Oxyazofarbstoff,



Derselbe ist intensiv rot, in Wasser unlöslich. Die alkalische Lösung zeigt eine prächtig dunkelrote Färbung und färbt die pflanzliche und tierische Faser schön gelb.

Aus β-Diazophtalhydrazid und salzsaurem Anilin wurde Benzol-β-Diazoamidophtalhydrazid,

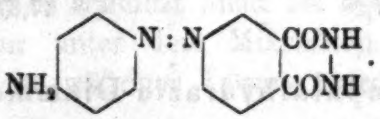


als orangegelber Körper gewonnen.

Diese Diazoamidoverbindung ist unlöslich in Ligroin und Benzol und zeigt infolge der gelatinösen Beschaffenheit, wie solche bei allen aus β-Diazophtalhydrazid hergestellten Körpern zu bemerken war, keine Neigung zu deutlicher Kristalli-

sation. In Alkalien ist Benzol-β-Diazoamidophtalhydrazid leicht löslich, verdünnte Säuren, auch Kohlensäure, scheiden es aus dieser Lösung wieder ab. Beim Erhitzen mit Säuren entsteht lebhafte Gasentwicklung.

Erwärmt man Benzol-β-Diazoamidophtalhydrazid mit Anilin und salzsaurem Anilin, so entsteht p-Amido-β-Azophtalhydrazid von der Formel,



Dieser Körper zeigt schwach basische Eigenschaften. Er wird in Gestalt seines schwer löslichen salzsauren Salzes isoliert. Die freie Base, die durch Einleiten von Kohlensäure in die ammoniakalische Lösung des salzsauren Salzes gewonnen wurde, ist aber auch in Alkalien leicht löslich, wohl infolge des Vorhandenseins der beiden Imidwasserstoffatome. Schon Kohlensäure fällt sie jedoch aus der alkalischen Lösung wieder aus. Sie ist rot gefärbt und besitzt keine Neigung zur Kristallisation. Die Lösung ihres salzsauren Salzes färbt die Faser gelbrot, durch Betupfen mit Ammoniak entsteht ein schönes, sehr haltbares Hellgelb.

Experimenteller Teil.

Versuche, Phtalhydrazid zu nitrieren.

1. 0,5 g nach Foersterling[1]) hergestellten Phtalhydrazids wurden, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit etwas rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Alsbald trat starke Entwicklung von Stickstoffdioxyd ein. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser konnte keine Ausscheidung erhalten werden.

2. Derselbe Versuch wurde unter Abkühlung auf $-10°$ unternommen, wobei dieselben Erscheinungen eintraten.

3. 3 g Phtalhydrazid wurden in 7 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, allmählich etwas mehr als die berechnete Menge festen Kalisalpeters eingetragen und 2 Stunden lang

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 376 (1895).

auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei war wieder Entwicklung von Stickstoffdioxyd zu beobachten. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in Wasser gegossen, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel, der, gut ausgewaschen und getrocknet, bei der Analyse sich als unverändertes Phtalhydrazid erwies.

0,1058 g gaben bei 16° und 758 mm 15,8 ccm N.

	Berechnet für $C_8H_6O_2N_2$:	Gefunden:
N	17,28	17,37 %.

β-Nitrophtalhydrazid-Diammonium,

50 g des nach Miller[1]) dargestellten β-Nitrophtalsäurediäthylesters vom Schmelzp. 33°—34° werden in der gleichen Gewichtsmenge Alkohol gelöst und mit 20 g Hydrazinhydrat im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Es tritt alsbald eine intensive Dunkelrotfärbung ein; binnen kurzem beginnt sich ein tiefrot gefärbter Niederschlag abzuscheiden, der bald zu einem dicken Brei erstarrt. Man erhitzt nun noch eine Stunde lang und saugt nach guter Abkühlung ab. Zur Entfernung noch anhaftenden Esters wäscht man mit warmem Alkohol so lange aus, bis das Filtrat bei Wasserzusatz keine Trübung mehr zeigt. Das so erhaltene Salz ist rein. Man krystallisiert es nicht aus Wasser um, da es beim Erwärmen mit diesem nicht ganz beständig ist. Aus der Mutterlauge kann man bei nochmaligem Erhitzen im Wasserbade eine zweite, allerdings geringe Ausscheidung erhalten, in welcher gewöhnlich neben dem roten Körper dunkelgelbe Teilchen wahrgenommen werden. Einmal gelang es, einen rein gelb gefärbten Niederschlag zu erhalten, der nur unter dem Mikroskop einige rote Partikelchen aufwies. Er zeigte dieselben Eigenschaften wie der rote Körper und war nach der Analyse identisch mit diesem. Es existiert das Salz also vielleicht in zwei verschieden gefärbten Modifikationen. Ausbeute ca. 20 g.

I. 0,1297 g rotes Salz gaben, mit CuO verbrannt, bei 753 mm und 17° 33,1 ccm N.

---

[1]) Ann. Chem. 208, 224 (1881).

II. 0,1302 g gelbes Salz gaben, mit CuO verbrannt, bei 754 mm und 18° 33,4 ccm N.

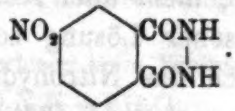
	Berechnet für $C_8H_9O_4N_5$:	Gefunden: I.	II.
N	29,29	29,32	29,39 %

β-Nitrophtalhydrazid-Diammonium ist in Wasser unter tiefroter Färbung leicht löslich, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; es schmilzt nicht bis 300° und zeigt keine krystalline Struktur unter dem Mikroskop. Beim Schütteln mit Benzaldehyd in wäßriger Lösung wird Benzaldazin gebildet.

1,0198 g gaben, in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd behandelt, 0,8298 g Benzaldazin.

Berechnet:	Gefunden:
0,8875 g	0,8298 g.

β-Nitrophtalhydrazid,



Das beschriebene Diammonsalz wird in der Wärme in Wasser gelöst und mit verdünnter Essigsäure bis zur sauren Reaktion unter Umrühren versetzt. Es scheidet sich hierbei sofort ein gelber, unlöslicher Körper ab. Um Spuren unveränderten Salzes völlig umzusetzen, wird noch kurze Zeit erhitzt. Man saugt ab und wäscht mit kaltem Wasser gut aus. Nach dem Trocknen stellt β-Nitrophtalhydrazid ein hellgelbes, feines Pulver dar, das scharf bei 298° schmilzt. Schön in goldschimmernden Täfelchen kristallisierend, erhält man es, wenn man zu seiner verdünnten alkalischen Lösung gerade bis zur sauren Reaktion verdünnte Essigsäure zusetzt und 24 Stunden lang stehen läßt. Nach Bogert und Boroschek[1]) bildet β-Nitrophtalhydrazid kleine, gelbe Kristalle, die bei 270° ein weißes Sublimat geben, sich bei 280° schwärzen, aber bis 300° nicht schmelzen.

I. 0,1270 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2152 g CO_2 und 0,0340 g H_2O.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 740 (1901); Referat Chem. Centr. **1901**, II, 1160.

0,1056 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 755 mm und 23° 19,2 ccm N.

II. 0,2072 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3538 g CO_2 und 0,0561 g H_2O.

0,1034 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 756 mm und 24° 18,9 ccm N.

	Berechnet für $C_8H_5O_4N_3$:	Gefunden: I.	II.
C	46,38	46,21	46,57 %
H	2,44	3,00	3,03 „
N	20,29	20,35	20,38 „.

β-Nitrophtalhydrazid ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem sehr schwer löslich. In kaltem Alkohol, in Äther, Chloroform und Benzol ist es wie Phtalhydrazid unlöslich. In siedendem Alkohol ist es spurenweise löslich. Dieselbe Unlöslichkeit zeigt es auch verdünnten Säuren gegenüber; Alkalien und kohlensaure Alkalien hingegen lösen es tiefdunkelrot auf. Verdünnte Säuren, nicht aber Kohlensäure, scheiden die Verbindung aus alkalischer Lösung sofort wieder ab. Wie Phtalhydrazid zeigt auch das Nitrohydrazid die Fähigkeit zu sublimieren. Besonders vorteilhaft läßt sich dies mit Hülfe des Vakuum-Sublimationsapparates nach Riiber[1]) zeigen. Erhitzt man das Hydrazid in diesem Apparate, den man zweckmäßig in einem Luftbade unterbringt, mehrere Stunden lang auf 200°, so kann man den größten Teil sublimiert erhalten.

β-Nitrophtalhydrazid zeigt in wäßriger Lösung saure Reaktion. Es verhält sich wie eine einbasische Säure, deren Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind. Mit den Lösungen der Salze der meisten Schwermetalle geben diese Alkalisalzlösungen Niederschläge.

β-Nitrophtalhydrazidkalium,

$+ 3H_2O$.

Man löst β-Nitrophtalhydrazid in der Wärme in einer ziemlich konzentrierten, 1 Mol. Ätzkali enthaltenden Lösung. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich fast das gesamte

[1]) Ber. 33, 1655 (1900).

Kalisalz mit 3 Mol. Kristallwasser aus. Das Salz wird mit heißem Alkohol ausgewaschen. Das Kristallwasser entweicht zum Teil schon im Exsikkator; vollständig entfernt wird es erst beim Erhitzen im Trockenschrank auf 150°. Das wasserhaltige Kalisalz besitzt eine prächtige, scharlachrote Farbe und kristallisiert aus Wasser in mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten prismatischen Nadeln. Das bei 150° getrocknete Salz ist hingegen dunkelgelb gefärbt; es ist stark hygroskopisch und beginnt an der Luft sofort sich zu röten. In warmem Wasser ist das Salz leicht löslich, fällt aber beim Erkalten zum größten Teil wieder aus. In heißem Alkohol ist es sehr schwer löslich.

Setzt man die doppelte Menge Alkali, also 2 Mol., zu dem Hydrazid, so erhält man dasselbe Salz.

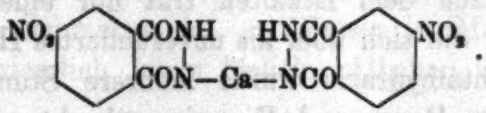
0,1328 g lufttrockenes Salz gaben, mit CuO verbrannt, bei 765 mm und 20° 15,9 ccm N.

0,3770 g, ebenso, gaben, mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, 0,1088 g K_2SO_4.

0,2501 g, ebenso, verloren beim Erhitzen auf 150° 0,0468 g.

	Ber. für $C_8H_4O_4N_3K + 3H_2O$:	Gefunden:
N	14,04	13,78 %
K	13,04	12,96 „
H_2O	18,06	18,71 „.

β-Nitrophtalhydrazidcalcium,



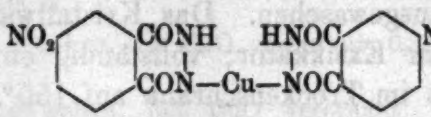
Versetzt man die wäßrige Lösung des Kalisalzes mit Chlorcalciumlösung, so scheidet sich das Calciumsalz als gequollener, schön orangegelb gefärbter Niederschlag ab. Es ist in heißem Wasser, abweichend vom Phtalhydrazidcalcium [1]), ziemlich leicht löslich und kann daraus umkristallisiert werden. In Alkohol ist es unlöslich. Es zeigt keine deutlich kristalline Struktur.

0,1038 g gaben geglüht 0,0124 g CaO.

	Berechnet für $C_{16}H_6O_8N_6Ca$:	Gefunden:
Ca	8,85	8,53 %.

[1]) Foersterling: Dies. Journ. [2] 51, 379 (1895).

β-Nitrophtalhydrazidkupfer,



Auf Zusatz von Kupfersulfat zu der Lösung des Kalisalzes scheidet sich sofort ein kristalliner, grüner Niederschlag ab, der, getrocknet, eine oliven- bis spinatgrüne Färbung besitzt und in Wasser unter Grünfärbung ein wenig löslich ist.

0,1368 g gaben geglüht 0,0226 g CuO.

	Berechnet für $C_{16}H_8O_8N_6Cu$:	Gefunden:
Cu	13,37	13,20 %.

Die Lösung des Kalisalzes gibt mit den meisten Metallsalzen schwer lösliche Niederschläge. Mit Zinksulfat entsteht ein gelatinöser, gelber, mit Bleisalzen ein orangegelb gefärbter, mit Mercurisalzen ein gelatinöser, gelblicher, in Wasser ziemlich löslicher und mit Silbernitrat ein rotgelber Niederschlag, der ebenfalls von gelatinöser Beschaffenheit ist, beim Kochen aber flockig und orangegelb wird.

Verhalten von β-Nitrophtalhydrazid gegen Benzaldehyd und Brom.

β-Nitrophtalhydrazid wurde längere Zeit im Ölbad mit überschüssigem Benzaldehyd gekocht. Das Hydrazid ging in Lösung; nach dem Erkalten trat nur eine geringe Ausscheidung ein, die sich aber als unverändertes Hydrazid erwies.

β-Nitrophtalhydrazid wurde mehrere Stunden lang mit überschüssigem Brom und Eisessig gekocht, doch ließ sich keine Entwicklung von Bromwasserstoff wahrnehmen. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Produkt zeigte den scharfen Schmelzpunkt des unveränderten β-Nitrophtalhydrazids: 298°.

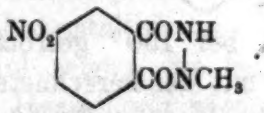
Verhalten von β-Nitrophtalhydrazid gegen Mineralsäuren.

In konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig ist β-Nitrophtalhydrazid leicht, in ersterer schon in der Kälte löslich. Auf Wasserzusatz fällt die Substanz unverändert wieder aus. Versuche, die Hydrazigruppe durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, mit konzentrierter Salzsäure oder durch sieden-

dem Eisessig abzuspalten, blieben erfolglos. In keinem Falle konnte nach dem Verdünnen mit Wasser durch Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin erhalten werden.

0,5 g wurden 3 Stunden lang im Rohr mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure auf 150° erhitzt. Das Rohr enthielt nach dem Erkalten eine klare, gelbe Lösung, in der sich nur einige Kristalle von Hydrazinbichlorid befanden. Aus der Lösung konnte mittels Benzaldehyd viel Benzaldazin abgeschieden werden. Die gebildete β-Nitrophtalsäure wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung durch ihren Schmelzpunkt von 161° identifiziert.

Methyl-β-Nitrophtalhydrazid,



Das bei 150° getrocknete Kalisalz wird mit etwas mehr als der theoretischen Menge Jodmethyl im Rohr einige Stunden auf 150° erhitzt und das Produkt mehrere Male mit Alkohol ausgezogen. Die Methylverbindung fällt beim Erkalten der alkoholischen Lösung als gelber Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol erhält man schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 295°.

Das nur einmal umkristallisierte Produkt zeigt einen um 4°—5° höheren Schmelzpunkt. In Wasser ist Methyl-β-Nitrophtalhydrazid ziemlich leicht löslich. Alkalien lösen es unter Rotfärbung.

0,0712 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 762 mm und 22° 12,0 ccm N.

	Berechnet für $C_9H_7O_4N_3$:	Gefunden:
N	19,01	19,15 %.

Diacetyl-βNitrophtalhydrazid,

Erhitzt man β-Nitrophtalhydrazid im Ölbad mehrere Stunden lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und destilliert das überschüssige Anhydrid im Vakuum ab, so hinterbleibt eine blättrige, weiße Masse, die aus Alkohol in Blätt-

chen vom Schmelzp. 165° kristallisiert. Die reine, auf befeuchtetes Lackmuspapier gebrachte Substanz reagiert neutral, wird sie aber kurze Zeit mit Wasser gekocht, so tritt infolge der Abspaltung von Essigsäure saure Reaktion ein.

0,1794 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3230 g CO_2 und 0,0547 g H_2O.
0,1350 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 769 mm und 19° 17,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{12}H_9O_6N_3$:	Gefunden:
C	49,48	49,11 %
H	3,09	3,42 „
N	14,44	14,73 „.

β-Nitrophtalhydrazid-Carbonsäureester,

Erhitzt man das bei 150° getrocknete Kaliumsalz des β-Nitrophtalhydrazids mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureester ca. 2 Stunden lang am Rückflußkühler, so backt die Masse zu einem gelben Kuchen zusammen, den man mit Äther extrahiert. Letzterer färbt sich hierbei gelb. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung im Vakuum erhält man eine zähe Masse, die aber bei nochmaligem Zusatz von Äther und kurzem Stehen mit diesem fest wird und gelblich gefärbte Blättchen bildet. Nach Verreiben mit wenig Äther zur Entfernung noch anhaftenden Esters wird das Produkt scharf abgesaugt und mit etwas Äther nachgewaschen. Die so erhaltene Substanz vom Schmelzp. 115° ist rein.

0,1127 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1946 g CO_2 und 0,0366 g H_2O.
0,1262 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 757 mm und 19° 16,6 ccm N.

	Berechnet für $C_{11}H_9O_6N_3$:	Gefunden:
C	47,31	47,09 %
H	3,22	3,60 „
N	15,05	15,06 „.

β-Nitrophtalhydrazid-Carbonsäureester ist sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich der Ester auf Wasserzusatz in zähen Fäden ab.

Kocht man β-Nitrophtalhydrazid-Carbonsäureester mit Wasser, so wird nur β-Nitrophtalhydrazid erhalten, das durch seinen Schmelzp. 298° und durch nachstehende Analyse identifiziert wurde.

0,1058 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 765 mm und 15° 18,4 ccm N.

	Berechnet für $C_9H_5O_4N_3$:	Gefunden:
N	20,29	20,51 %.

β-Nitrophtalhydrazid und Chloressigester.

Das bei 150° getrocknete Kalisalz wurde wiederholt mit der berechneten Menge Chloressigester im Ölbad auf 120° erhitzt. Das Produkt war gelbrot gefärbt und bestand aus einer zähen Masse, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser ein rötliches Pulver bildete. Die Schmelzpunkte differierten bei verschiedenen Darstellungen beträchtlich voneinander. Bei weiteren Versuchen wurde das Kalisalz im Rohr unter Druck mit überschüssigem Chloressigester auf 150° erhitzt. Nach dem Umkristallisieren des ähnlich gefärbten Produktes aus Alkohol zeigten die Schmelzpunkte von Substanzen verschiedener Herstellung wiederum wesentliche Differenzen. Die Analysen ließen nur erkennen, daß Chloressigester mit dem Hydrazid in Reaktion getreten war.

Substanzprobe vom Schmelzp. 182°.

0,0558 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 752 mm und 21° 7,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_6N_3$:	Gefunden:
N	14,34	14,53 %.

Oxydation des β-Nitrophtalhydrazids.

Rauchende Salpetersäure wirkt schon in der Kälte oxydierend, selbst bei Abkühlung des Gemisches auf − 10°. Gwöhnliche konzentrierte Salpetersäure zeigt in der Kälte keine Einwirkung. Trägt man in die eiskalte Lösung des Hydrazids in wenig konzentrierter Schwefelsäure festen Kalisalpeter ein, so ist eine Gasentwicklung nicht zu beobachten, hingegen genügt schon die beim Verdünnen mit wenig Wasser entstehende Wärme, die Oxydation einzuleiten. Auch bei stärkerer Verdünnung wurde nur noch eine geringe Ausscheidung von unverändertem Hydrazid erhalten.

β-Nitrophtalhydrazid wurde in der Kälte mit konzentrierter Permanganatlösung übergossen und kurze Zeit stehen gelassen. Es trat alsbald unter heftiger Gasentwicklung Entfärbung und

Abscheidung von Braunstein ein. Das Filtrat von letzterem enthielt β-Nitrophtalsäure, die nach dem Ausäthern an ihrem Schmelzp. 161° erkannt wurde.

β-Nitrophtalhydrazid wurde mit Chromsäurelösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Eine Farbenänderung war nicht zu beobachten; das Hydrazid blieb ungelöst. Beim Kochen trat lebhafte Gasentwicklung und Grünfärbung der Flüssigkeit ein unter Bildung von β-Nitrophtalsäure.

Eine weitere Probe wurde in kalter konz. Schwefelsäure gelöst und mit festem Kaliumbichromat versetzt. Geringe Farbenänderung machte sich schon in der Kälte bemerkbar; bei gelindem Erhitzen erfolgte Gasentwicklung. Nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser konnte gleichfalls β-Nitrophtalsäure nachgewiesen werden.

β-Amidophtalhydrazid,

10 g β-Nitrophtalhydrazid werden in ziemlich viel überschüssigem wäßrigem Ammoniak gelöst und in die tiefrote Flüssigkeit am Rückflußkühler unter Erwärmen auf ca. 60° Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit beginnt, nachdem ein anfangs entstehender Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist, sich allmählich heller zu färben, bis sie etwa nach einer Stunde eine ausgesprochen hellbraune Farbe angenommen hat. Schwefelabscheidung macht sich so gut wie nicht bemerkbar. Nachdem man noch ungefähr eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt hat, fällt man aus der gut gekühlten, filtrierten Flüssigkeit durch längeres Einleiten von Kohlensäure kristallinisches β-Amidophtalhydrazid.

Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit verdünnter Essigsäure, so fällt das Hydrazid gelatinös aus. Erst nach längerem Stehen wird es dann ebenfalls kristallinisch. In beiden Fällen ist die Substanz, wie bei jeder Darstellung durch Schmelzen mit Soda und Salpeter nachgewiesen wurde, nach gründlichem Auswaschen vollständig schwefelfrei. Das so gewonnene Hydrazid ist so gut wie rein und kann zur Darstellung seiner Derivate verwandt werden.

In heißem Wasser ist β-Amidophtalhydrazid ziemlich löslich, beim Erkalten der Lösung scheidet es sich daraus in gelblich gefärbten, mikroskopischen Nadelbüscheln aus, die ein Molekül Wasser enthalten und bis 305° nicht schmelzen. Die Farbe der Amidoverbindung ist heller als die des Nitrohydrazids.

0,1279 g kristallwasserhaltige Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 17° und 758 mm 24,3 ccm N.

0,2150 g, ebenso, verloren, bei 120° getrocknet, 0,0184 g.

	Berechnet für $C_8H_7O_2N_3 + H_2O$:	Gefunden:
N	21,54	21,99 %
H_2O	9,23	8,56 „.

I. 0,1473 g bei 120° getrocknete Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,2914 g CO_2 und 0,0574 g H_2O.
0,1033 g, ebenso, gaben, mit CuO verbrannt, bei 762 mm und 19° 21,2 ccm N.

II. 0,1202 g, ebenso, gaben, mit CuO verbrannt, 0,2384 g CO_2 und 0,0458 g H_2O.
0,1138 g, ebenso, gaben, mit CuO verbrannt, bei 748 mm und 19° 23,6 ccm N.

	Berechnet für $C_8H_7O_2N_3$:	Gefunden: I.	II.
C	54,24	53,96	54,09 %
H	3,95	4,36	4,26 „
N	23,73	23,66	23,46 „.

Erhitzt man den bei 33°—34° schmelzenden β-Nitrophtalsäurediäthylester mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 130° bis 140° im Ölbad, so verschwindet allmählich die anfangs auftretende Rotfärbung. Es scheidet sich ein gelber Körper aus, der nach dem Auswaschen mit Alkohol zur Entfernung noch anhaftenden Esters abgesaugt und aus heißem Wasser zweimal umkristallisiert wurde. Der Körper zeigte die oben angegebenen Eigenschaften des β-Amidophtalhydrazids.

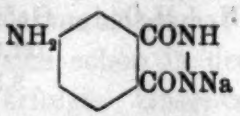
0,1396 g kristallwasserhaltige Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 755 mm und 15° 26,4 ccm N.

	Berechnet für $C_8H_7O_2N_3 + H_2O$:	Gefunden:
N	21,54	21,99 %.

Die wäßrige Lösung von β-Amidophtalhydrazid reagiert sauer. In Alkohol löst sich die Substanz ein wenig in der Hitze; man erhält sie daraus beim Erkalten als gelbliches Pulver. In Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform ist β-Amidophtalhydrazid

unlöslich. Alkalien lösen es mit hellbrauner Farbe; schon Kohlensäure scheidet aus dieser Lösung die Substanz wieder ab. In verdünnten Säuren ist β-Amidophtalhydrazid beim Kochen leicht löslich, scheidet sich jedoch aus der sauren Lösung beim Erkalten säurefrei wieder ab. Mit Schwermetallsalzlösungen gibt die wäßrige Lösung der Alkalisalze schwerlösliche Niederschläge.

β-Amidophtalhydrazidnatrium,



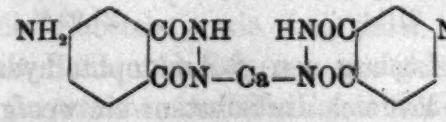
$+ 7H_2O$.

Erwärmt man β-Amidophtalhydrazid mit 1 Molekül Natron in wenig Wasser, so geht das Hydrazid mit hellbrauner Farbe in Lösung. Nach einigen Stunden scheidet sich ein dicker Brei ab. Aus etwas verdünnteren Lösungen kristallisiert das Natriumsalz in prächtigen, langen, seidenglänzenden Nadeln. Zur Verdrängung anhaftenden Alkalis wäscht man das abgesaugte Produkt mit einer Mischung gleicher Volumina Alkohol und Äther aus. In beiden Fällen enthält das Salz 7 Mol. Kristallwasser, von denen beim Erhitzen auf 150° $^1/_2$ Mol. hartnäckig festgehalten wird. Es hat eine hellgelbe Farbe und ist deutlich löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Die wäßrige Lösung reagiert lebhaft alkalisch.

0,1342 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 752 mm und 17° 15,5 ccm N.
0,1640 g gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,0346 g Na_2SO_4.
0,1046 g verloren beim dreistündigen Erhitzen auf 150° 0,0374 g H_2O.

	Ber. für $C_8H_6O_2N_3Na + 7H_2O$:	Gefunden:
N	12,91	13,26 %
Na	7,09	6,84 „
$6^1/_2 H_2O$	35,99	35,75 „.

β-Amidophtalhydrazidcalcium,



.

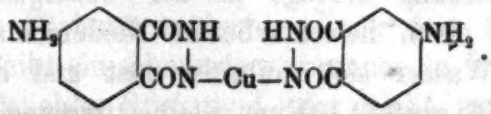
Versetzt man die wäßrige Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalciumlösung, so scheidet sich, falls dieselbe nicht zu

verdünnt ist, sofort ein fleischfarbener Niederschlag von β-Amidophtalhydrazidcalcium aus; bei stärkerer Verdünnung ist nur eine Trübung zu bemerken, die Ausscheidung erfolgt dann erst nach mehrstündigem Stehen. Das abgesaugte, mit Alkohol gewaschene und getrocknete Salz enthält kein Kristallwasser, besitzt keine deutliche kristalline Struktur und ist in heißem Wasser wenig löslich, unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

0,1887 g gaben geglüht 0,0268 g CaO.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4N_6Ca$:	Gefunden:
Ca	10,20	10,14 %.

β-Amidophtalhydrazidkupfer,



Durch Versetzen einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Kupfersulfatlösung entsteht ein bräunlicher, gequollener Niederschlag, der nach dem Trocknen im Exsikkator bei der Analyse einen für die obige Formel etwas zu hohen Kupfergehalt ergab.

I. 0,1292 g gaben geglüht 0,0262 g CuO.
II. 0,1837 g gaben geglüht 0,0388 g CuO.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4N_6Cu$:	Gefunden: I.	II.
Cu	15,30	16,20	16,87 %.

Beim Kochen mit Wasser geht dieses bräunliche Salz in einen ganz unlöslichen, hellgrünen, sich leicht zu Boden setzenden Niederschlag über. Derselbe wird heiß abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten eine schön kristallinische, weiße Substanz ab, die unter dem Mikroskop dasselbe Aussehen zeigte, wie aus viel Wasser umkristallisiertes β-Amidophtalhydrazid. Sie löste sich in Alkalien mit hellbrauner Farbe und schmolz nicht bis 305°. Die Analyse ergab auch den Stickstoffgehalt des β-Amidophtalhydrazids.

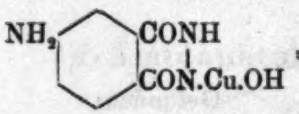
0,0916 g, bei 120° getrocknet, gaben, mit CuO verbrannt, bei 746 mm und 20° 19,4 ccm N.

	Berechnet für $C_8H_7O_2N_3$:	Gefunden:
N	23,73	23,78 %.

Das exsikkatortrockene, hellgrüne Salz enthält nach der Kupferbestimmung weit mehr Kupfer, als das zuerst beschriebene braune Salz.

0,1265 g grünes Salz, exsikkatortrocken, gaben, mit CuO verbrannt, bei 745 mm und 20° 15,8 ccm N.

0,1314 g grünes Salz, exsikkatortrocken, gaben, geglüht, 0,0383 g CuO.



= $C_8H_7O_3N_3Cu$?

	Berechnet für:	Gefunden:
N	16,37	14,00 %
Cu	24,79	23,29 „ .

Bleiacetatlösung erzeugt in der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes einen fleischfarbenen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser sich teilweise löst und beim Erkalten dann rein weiß ausfällt. Eine Bleibestimmung von dem exsikkatortrockenen, weißen Niederschlag deutete nicht auf die Zusammensetzung eines normalen Bleisalzes. Mit Zinksulfat gibt das Natriumsalz einen gelatinösen, hellgelben, mit Eisenchlorid einen braunen, zum Teil in heißem Wasser löslichen und sich beim Erkalten wieder braun abscheidenden Niederschlag. Durch Silbernitrat wird eine gelatinöse, fleischfarbene, in Wasser unlösliche Fällung erhalten.

Verhalten des β-Amidophtalhydrazids gegen Mineralsäuren.

Konzentrierte Schwefelsäure löst β-Amidophtalhydrazid schon in der Kälte leicht. Auf Wasserzusatz scheidet es sich erst nach einiger Zeit unverändert wieder aus. In der gleichen Weise verhält sich das Hydrazid gegen Eisessig.

1 g β-Amidophtalhydrazid wurde mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure im Rohr mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt war von prismatischen, grünlich schimmernden Nadeln durchsetzt, die sich auf Wasserzusatz leicht lösten. Nach dem Ausschütteln des abgespaltenen Hydrazinsalzes mit Benzaldehyd wurde die Lösung mit Natriumacetat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Bei dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde eine gelbliche Sub-

stanz gewonnen, die den Schmelzp. 174° der m-Amidobenzoesäure zeigte und sich wie diese verhielt.

0,0965 g dieses Rückstandes gaben, mit CuO verbrannt, bei 750 mm und 20° 9,0 ccm N.

	Berechnet für $C_7H_7O_2N$:	Gefunden:
N	10,22	10,53 %.

Oxydation des β-Amidophtalhydrazids.

β-Amidophtalhydrazid löst sich leicht in kalter konzentrierter oder in verdünnter Salpetersäure, in ersterer mit braunroter Farbe. Beim Erwärmen wird die Färbung dunkler, bis plötzlich heftige Gasentwicklung auftritt, worauf die Lösung wieder hellere Färbung annimmt. Nach dem Abdampfen der Säure hinterbleibt ein schmieriger, brauner, in Wasser, Alkohol und Äther löslicher Rückstand, der nicht gereinigt werden konnte.

Permanganat und Bichromat wirken gleichfalls unter völliger Zerstörung des Moleküls ein.

Äthyl-β-Amidophtalhydrazid,

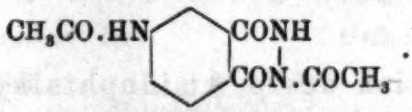
Erhitzt man 2 g des bei 150° getrockneten Natriumsalzes mit etwas überschüssigem Jodäthyl 3—4 Stunden lang im Rohr auf 130°—140°, so erhält man ein bräunlich gefärbtes Produkt, dem man mit Äther etwa vorhandenes freies Jod entzieht. Das beim Extrahieren zurückbleibende hellbraune Pulver wird mehre Male aus heißem Wasser umkristallisiert, um es vollständig von etwa noch unverändertem Natriumsalz zu trennen. Die Äthylverbindung scheidet sich beim Erkalten der wäßrigen Lösung in gelben Flocken ab, die abgesaugt und im Exsikkator getrocknet werden.

Äthyl-β-Amidophtalhydrazid ist sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem, unlöslich in kaltem Wasser; ein wenig löst es sich auch in siedendem Äther und Benzol. Bei 155° beginnt es unscharf zu schmelzen.

0,1052 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 mm und 17° 18,3 ccm N.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_3$:	Gefunden:
N	20,49	20,20 %.

Diacetyl-β-Amidophtalhydrazid,



Kocht man β-Amidophtalhydrazid mehrere Stunden lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so geht es unter Gelbfärbung vollständig in Lösung. Destilliert man alsdann den Überschuß an Anhydrid ab, so hinterbleibt eine braune, zähe Masse, die in heißem Alkohol gelöst wird. Nach dem Abfiltrieren von etwa ungelöster Substanz wird das Lösungsmittel verdampft und die zurückbleibende, immer noch zähe Masse mit Äther verrieben, wodurch sie allmählich fest wird. Das aus wenig heißem Alkohol umkristallisierte Produkt bildet schwach gelblich gefärbte Täfelchen vom Schmelzpunkt 212°. Diacetyl-β-Amidophtalhydrazid ist leicht löslich in warmem Alkohol, weniger leicht in kaltem, sehr schwer in Äther und Benzol.

0,1549 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3124 g CO_2 und 0,0635 g H_2O.
0,0786 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 750 mm und 21° 11,5 ccm N.

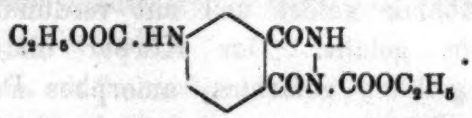
	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_4N_3$:	Gefunden:
C	55,17	55,00 %
H	4,22	4,59 „
N	16,10	16,43 „.

In kochendem Wasser ist die Diacetylverbindung zum größten Teil löslich, doch kristallisiert aus der wäßrigen Lösung beim Erkalten ein weiß gefärbtes Produkt aus, das einen weit höheren Schmelzpunkt (etwa 270°) und einen Stickstoffgehalt zeigte, der zwischen den Werten einer Mono- und einer Diacetylverbindung lag.

0,0916 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 761 mm und 17° 13,6 ccm N.
Berechnet für Monoacetyl-β-Amidophtalhydrazid: 19,18 % N.
Berechnet für Diacetyl-β-Amidophtalhydrazid: 16,10 % N.
Gefunden: 17,24 % N.

Auch bei längerem Kochen von β-Amidophtalhydrazid mit Essigsäureanhydrid entsteht nur die diacetylierte Verbindung.

β-Amidophtalhydrazid-Dicarbonsäureester,

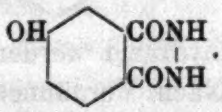


Erhitzt man das bei 150° getrocknete Natriumsalz drei Stunden lang mit der 2 Mol. entsprechenden Menge Chlorkohlensäureester, so entsteht ein Kuchen, dem man das Reaktionsprodukt durch siedenden Äther entzieht. Beim Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt eine zähe Masse, die beim wiederholten Behandeln mit Äther fest wird und aus verdunstendem Äther sich nunmehr in gelblichen Blättchen abscheidet. Der so erhaltene Ester ist sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, fast unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform. Aus der alkoholischen Lösung scheidet er sich bei Wasserzusatz in zähen Fäden ab. Der Ester beginnt bei 100° zu sintern; eine klare Schmelze entsteht erst bei 148°—150°.

0,1550 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2991 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.
0,1016 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 742 mm und 17° 11,7 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}O_6N_3$:	Gefunden:
C	52,34	52,63 %
H	4,67	5,04 „
N	13,08	13,04 „.

β-Oxyphtalhydrazid,



5 g β-Amidophtalhydrazid werden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung in Wasser gegossen und filtriert. Nach guter Kühlung mit Eiswasser und etwaigem nochmaligen Filtrieren wird allmählich eine Lösung von 1,8 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser hinzugefügt, bis sich mit Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachweisen läßt. Die Diazolösung ist tiefdunkelrot gefärbt. Nach kurzem

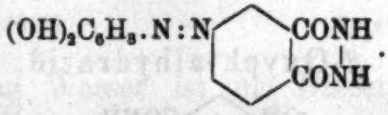
Stehen unter Kühlung erwärmt man auf dem Wasserbade. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung geht die dunkelrote Färbung allmählich in Hellbraun über. Nach dem Erkalten scheidet sich β-Oxyphtalhydrazid in dichten, hellbraunen Flocken ab. Letztere werden abgesaugt, in verdünntem wäßrigen Ammoniak gelöst und mit verdünnter Essigsäure wieder gelatinös gefällt. Der Körper bildet nach dem Trocknen ein gelblich gefärbtes, amorphes Pulver, das bis 300° nicht schmilzt.

0,1950 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3856 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.
0,1180 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 748 mm und 17° 16,5 ccm N.

	Berechnet für $C_8H_6O_3N_2$:	Gefunden:
C	53,93	53,93 %
H	3,37	3,73 „
N	15,73	15,96 „.

β-Oxyphtalhydrazid ist in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit gelbroter Farbe löslich. Aus alkalischer Lösung wird es durch verdünnte Säuren, nicht durch Kohlensäure ausgefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich leicht und wird durch Wasserzusatz wieder abgeschieden. In kaltem Wasser ist es unlöslich, sehr schwer in heißem; unlöslich auch in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung gibt es ein nicht näher untersuchtes Produkt von schwach gelblicher Farbe.

Farbstoff aus diazotiertem β-Amidophtalhydrazid und Resorcin,



10 g β-Amidophtalhydrazid werden in 50 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Nach Verdünnen mit viel Wasser wird ein geringer Rückstand abfiltriert. Die schwefelsaure Lösung des Hydrazids wird alsdann unter Eiskühlung allmählich mit einer Auflösung von 3,5 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser bis zur bleibenden Bläuung von Jodkalistärkepapier versetzt. Die so erhaltene Diazolösung fügt man zu 5,5 g Resorcin in sehr verdünntem Alkali. Es tritt sofort eine dunklere Färbung auf. Beim Ansäuern fällt ein intensiv rot gefärbter,

gelatinöser Körper aus, der abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wird. Zur Reinigung löst man ihn mehrmals in wäßrigem Ammoniak und fällt durch verdünnte Säure wieder aus. Endlich wird aus Eisessig umkristallisiert.

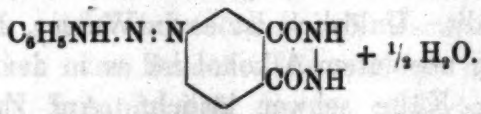
Nach dem Absaugen und Trocknen im Exsikkator stellt der Farbstoff ein dunkelrotes Pulver dar. Die Substanz ist äußerst schwer verbrennlich.

0,1732 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 755 mm und 22° 28,3 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_4$:	Gefunden:
N	18,79	18,38 %.

Dieser Farbstoff ist leicht löslich in Alkalien, wird aber schon durch Kohlensäure wieder ausgeschieden, und zwar immer in gelatinöser Form. Die alkalische Lösung färbt die pflanzliche und tierische Faser schön gelb. In Säuren ist er in der Hitze ein wenig löslich, in kaltem Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in heißem. Ebenso gering ist die Löslichkeit in Alkohol und Äther. Ganz unlöslich ist er in Benzol, Ligroin und Chloroform.

Benzol-β-Diazoamidophtalhydrazid,



$+ \frac{1}{2} H_2O$.

10 g β-Amidophtalhydrazid werden in kochender, ziemlich verdünnter Salzsäure gelöst. Darauf wird von wenig Ungelöstem abfiltriert und, um eine möglichst feinkristallinische Ausscheidung zu erzielen, plötzlich unter Umrühren abgekühlt. Hierauf fügt man allmählich bis zur bleibenden Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier eine Lösung von 3,5 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser hinzu. Hierbei löst sich das fein kristalline β-Amidophtalhydrazid unter Dunkelfärbung fast vollständig. Von einem geringen Rückstand filtriert man ab und versetzt unter guter Kühlung mit einer Auflösung von 6,5 g salzsaurem Anilin in 50 ccm Wasser. Hierbei ist weder eine Farbenänderung, noch eine Ausscheidung wahrzunehmen. Läßt man hingegen zu der mit Eis gekühlten und durch eine Turbine kräftig umgerührten Mischung tropfenweise eine konzentrierte Natriumacetatlösung zufließen, so fällt ein orangegelb gefärbter,

gelatinöser Niederschlag aus. Nach beendeter Abscheidung läßt man das Produkt noch 1—2 Stunden lang in der Kälte stehen, saugt kräftig ab, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus und preßt auf Ton ab. Die Substanz färbt sich beim Absaugen und Auswaschen leicht dunkler. Das aus absolutem Alkohol umkristallisierte Produkt zeigt jedoch wieder die orangegelbe Färbung des frisch gefällten Körpers. Die Diazoamidoverbindung zersetzt sich bei 185°—187° unter Volumenvergrößerung, ohne eine klare Schmelze zu geben, und zeigt keine deutliche kristallinische Struktur. Der Körper enthält $^1/_2$ Mol. Wasser.

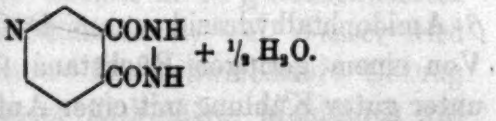
I. 0,1878 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3989 g CO_2 und 0,0752 g H_2O.
0,1574 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 757 mm und 22° 33,6 ccm N.

II. 0,1235 g gaben bei 754 mm und 19° 26,3 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_5 + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
C	57,93	57,93	— %
H	4,14	4,49	— „
N	24,14	24,10	24,28 „.

Benzol-β-Diazoamidophtalhydrazid ist leicht löslich in Alkalien; aus dieser Lösung wird es durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Unlöslich ist es in Wasser, Benzol, Ligroin und Äther. In absolutem Alkohol ist es in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich. Auf Zusatz von viel Wasser zur alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung ebenfalls schön orangegelb gefärbt ab. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren tritt phenolartiger Geruch und lebhafte Gasentwicklung auf.

Salzsaures p-Amidobenzol-β-Azophtalhydrazid,



Man erwärmt 10 g Benzol-β-Diazoamidophtalhydrazid mit 5 g salzsaurem Anilin und 25 g frisch destilliertem Anilin in einem Kölbchen 1—2 Stunden lang bis 45° und läßt 24 Stunden lang stehen. Man fügt nunmehr ca. 100 ccm Wasser hinzu und versetzt mit verdünnter Essigsäure, bis alles überschüssige

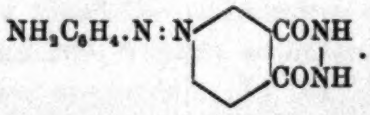
Anilin dem Rückstand entzogen ist. Letzterer wird sodann abgesaugt, ausgewaschen und in einer großen Schale auf dem Wasserbade mit viel verdünnter Salzsäure (1 : 10) erwärmt. Hierbei erhält man eine tiefrote Lösung. Nach einer halben Stunde filtriert man ab und erhält beim Erkalten das salzsaure Salz des Amidoazokörpers in dunkelroten Flocken, die man nach dem Absaugen mit salzsäurehaltigem Wasser auswäscht und im Exsikkator über Kali trocknet. Das getrocknete Salz ist tief dunkelrot und zeigt auf der Oberfläche einen metallähnlichen Schimmer. Unter dem Mikroskop erkennt man Aggregate von Prismen. Es enthält, wie die Diazoamidoverbindung, aus der es entstanden ist, $^1/_2$ Mol. Wasser und schmilzt unscharf bei 240°.

0,1044 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 758 mm und 22° 19,8 ccm N.
0,1020 g gaben nach Carius 0,0448 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_5Cl + {}^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
N	21,44	21,43 %
Cl	10,86	10,85 „

Das Chlorhydrat des p-Amidobenzol-β-Azophtalhydrazids löst sich leicht in Alkalien mit dunkelroter Farbe. In heißem Wasser ist es größtenteils löslich, ein wenig in Alkohol, unlöslich in Äther oder Benzol. Die wäßrige Lösung färbt die Faser gelbrot; betupft man die so erhaltene Färbung mit Ammoniak, so entsteht ein prächtiges, sehr beständiges Zitronengelb.

p-Amidobenzol-β-Azophtalhydrazid,



Leitet man in die Auflösung von salzsaurem p-Amidobenzol-β-Azophtalhydrazid in überschüssigem Ammoniak Kohlensäure, so scheidet sich ein braunroter Niederschlag ab. Derselbe wird nach gründlichem Auswaschen mit Wasser in wenig warmem Alkohol gelöst und dann heißes Wasser bis zur beginnenden Trübung zugefügt. Beim Erkalten fällt die Verbindung in Form roter Flocken aus. Nach dem Absaugen und Trocknen

im Exsikkator bildet sie ein amorphes Pulver, das bei 290° sich zu zersetzen beginnt, bis 300° aber noch nicht schmilzt. Ganz frei von anorganischen Salzen konnte die Verbindung nicht erhalten werden.

0,1701 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,3672 g CO_2 und 0,0682 g H_2O.
0,0652 g gaben, mit CuO verbrannt, bei 748 mm und 17° 13,5 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2N_5$:	Gefunden:
C	59,79	58,88 %
H	3,91	4,49 „
N	24,91	23,65 „.

p-Amidobenzol-β-Azophtalhydrazid ist sehr schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in warmem Alkohol, nicht löslich in Benzol und Ligroin. In verdünnter Salzsäure löst es sich dunkelrot. Auch von Alkalien wird die Verbindung mit roter Farbe aufgenommen. Die alkalische Lösung färbt die Faser schön gelb.

Über einige Derivate des p-Xylidins;

von

G. Schultz und **A. Petény.**

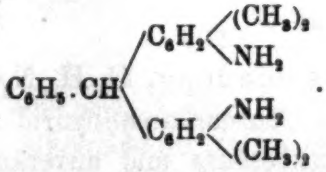
(Mitteilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule in München.)

Wenn man nach der sonst vorzüglichen Methode des D.R.P. Nr. 71969[1]) eine Trennung des p-Xylidins von m-Xylidin mit Hilfe von Benzaldehyd vornimmt, so beobachtet man, daß beim Zerlegen des Benzyliden-p-xylidins mit Schwefelsäure neben p-Xylidin eine bei 208° schmelzende Base als Nebenprodukt entsteht.

Diese Base ist nichts anderes, als durch Einwirkung von Benzaldehyd auf schwefelsaures p-Xylidin gebildetes

Di-p-amido-di-p-xylylphenylmethan

von der Zusammensetzung



Um diese bisher noch nicht beschriebene Base rationell herzustellen, verfährt man in folgender Weise.

Man erwärmt 20 g Benzaldehyd und 50 g p-Xylidin 6 Stunden lang mit alkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler und verdünnt darauf mit Wasser, wobei sich geringe Mengen von harzigen Stoffen abscheiden. Zu der hiervon abfiltrierten Lösung wird zunächst Schwefelsäure gesetzt und der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert.

Man versetzt darauf mit Natronlauge und treibt das unangegriffene p-Xylidin ab, worauf das Diamidodixylylphenylmethan krystallinisch zurückbleibt. Es wird durch Aus-

[1]) Patent der Elberfelder Farbenfabriken vergl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation III, 20.

waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, woraus es in blaßgelben, bei 208° schmelzenden Prismen erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 40—45 g aus 50 g p-Xylidin.

Die Base ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Benzol. Von Äther wird sie wenig gelöst.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0,1550 g Substanz gaben 0,4745 g CO_2 und 0,1140 g H_2O.

0,2420 g Substanz gaben 19 ccm N bei 17° und 716,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{33}H_{36}N_2$:	Gefunden:
C	83,63	83,48 %
H	7,88	8,16 „
N	8,48	8,57 „.

Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylverbindung bildet, aus Alkohol umkristallisiert, weiße, seidenglänzende, bei 217° schmelzende Nadeln, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben.

0,1780 g Substanz gaben 0,5098 g CO_2 und 0,1194 g H_2O.

	Berechnet für $C_{37}H_{30}N_2O_2$:	Gefunden:
C	78,26	78,14 %
H	7,24	7,45 „.

Die Benzoylverbindung, $C_{37}H_{34}N_2O_2$, wird durch Erhitzen der Base mit Benzoesäureanhydrid auf 140° dargestellt und bildet, von Benzoesäure und unveränderter Base befreit und aus Alkohol umkristallisiert, weiße, bei 249°—250° schmelzende Kristalle.

0,1856 g Substanz gaben 0,5605 g CO_2 und 0,1094 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,52	82,35 %
H	6,32	6,55 „.

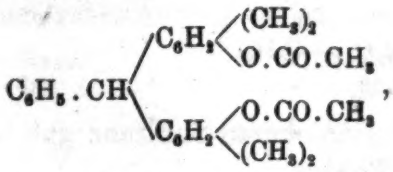
Das salzsaure Salz des Diamidodixylylphenylmethans wird durch Auflösen der Base in Alkohol und Salzsäure und Versetzen mit Äther erhalten.

Es ist in Wasser kaum löslich, wird aber beim Kochen dissoziiert. In Alkohol und verdünnter Salzsäure ist es gut löslich, schwer löslich in konzentrierter Salzsäure, fast unlöslich in Äther.

0,1620 g Substanz gaben 0,1145 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	17,61	17,54 %.

Salpetrige Säure liefert ein bis 162° schmelzendes Phenol dessen Acetylverbindung:

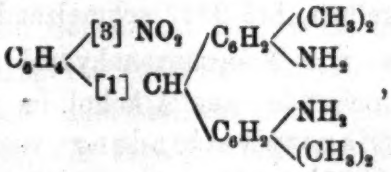


aus Alkohol in weißen, bei 158° schmelzenden Nadeln kristallisiert.

0,1740 g Substanz gaben 0,4932 g CO_2 und 0,1130 g H_2O.

	Berechnet für $C_{27}H_{28}O_4$:	Gefunden:
C	77,88	77,30 %
H	6,73	7,14 „.

Di-p-amido-di-p-xylyl-m-nitrophenylmethan,



wird durch Einwirkung von 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd auf 2 Mol. p-Xylidin in alkoholischer salzsaurer Lösung bei etwa sechsstündigem Kochen am Rückflußkühler erhalten. Nach beendigter Einwirkung wird zunächst mit Wasser verdünnt, dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, der Alkohol abdestilliert und der unverändert gebliebene m-Nitrobenzaldehyd abfiltriert. Sodann setzt man Alkali zu dem Filtrat, treibt das unveränderte p-Xylidin mit Wasserdampf ab und wäscht den Rückstand gut mit Wasser aus. Die Ausbeute an der rohen Base beträgt 65 %.

Zur Reinigung wird sie in verdünnter Salzsäure aufgelöst und diese Lösung zur Entfernung von noch vorhandenem m-Nitrobenzaldehyd und Harzen mit Äther ausgeschüttelt. Aus der so gereinigten Lösung wird die Base mit Ammoniak ausgefällt, abfiltriert, bei 100° getrocknet und in Benzol gelöst. Beim Erkalten kristallisiert die Benzolverbindung der

Base in feinen, gelblichen Nadeln, welche bei 216° schmelzen und beim längeren Erhitzen auf 120° das Kristallbenzol verlieren.

0,3988 g der aus Benzol umkristallisierten Substanz verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0375 g.

	Berechnet für $2\,C_{22}H_{25}N_3O_2 + C_6H_6$:	Gefunden:
Benzol	9,42	9,37 %.

Die bei 120° getrocknete Substanz gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen.

0,1402 g Substanz gaben 0,3775 g CO_2 und 0,1071 g H_2O.
0,1235 g Substanz gaben 12,9 ccm N bei 15° und 705 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{25}N_3O_2$:	Gefunden:
C	73,60	73,73 %
H	6,66	6,87 „
N	11,20	11,34 „.

Die von Benzol befreite Substanz löst sich schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, und kristallisiert hieraus in feinen, orangegelben, bei 227° schmelzenden Nadeln.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die Base in die bei 232° schmelzende, aus Alkohol in gelblichen Nadeln kristallisierende Diacetylverbindung von der Zusammensetzung $C_{37}H_{29}N_3O_4$ über.

0,1690 g Substanz gaben 0,4352 g CO_2 und 0,0990 g Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,58	70,23 %
H	6,32	6,51 „.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich. Von Äther wird er weniger als von Alkohol gelöst.

Die Dibenzoylverbindung, $C_{37}H_{33}N_3O_4$, wird durch Erhitzen der Base mit Benzoesäureanhydrid im Ölbade auf 140° dargestellt und kristallisiert aus Alkohol in langen, bei 261°—262° schmelzenden Nadeln.

0,1502 g Substanz lieferten 0,4180 g CO_2 und 0,0798 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,16	75,90 %
H	5,66	5,90 „.

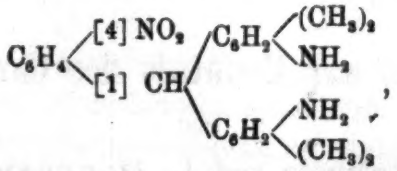
Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich.

Sie bildet mit 2 Mol. HCl ein Chlorhydrat, welches am besten durch Fällen der Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure mit Äther erhalten wird.

0,1460 g Substanz gaben 0,0920 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	15,85	15,75 %.

Di-p-amido-di-p-xylyl-p-nitrophenylmethan,



wird in derselben Weise, wie die m-Verbindung durch mehrstündiges Kochen von p-Xylidin mit p-Nitrobenzaldehyd in einer alkoholischen salzsauren Lösung dargestellt.

Er bildet mit Benzol bei 162° schmelzende Prismen.

Die durch längeres Trocknen bei 120° von Benzol befreite und aus Alkohol umkristallisierte Verbindung schmilzt bei 237°. Sie gab bei der Analyse folgende Zahlen.

0,1380 g Substanz gaben 0,3718 g CO_2 und 0,0855 g H_2O.
0,1775 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 18° und 728 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{25}N_3O_2$:	Gefunden:
C	73,60	73,49 %
H	6,66	6,90 „
N	11,20	11,32 „.

Die Diacetylverbindung kristallisiert aus Alkohol in weißen, bei 192° schmelzenden Nadeln.

0,1540 g Substanz gaben 0,3975 g CO_2 und 0,0905 g H_2O.

	Berechnet für $C_{27}H_{29}N_3O_4$:	Gefunden:
C	70,58	70,45 %
H	6,32	6,53 „.

Die Dibenzoylverbindung bildet, aus Alkohol kristallisiert, blaßgelbe, bei 258°—259° schmelzende Nadeln.

Das salzsaure Salz kristallisiert mit 2 Mol. HCl in gelblichen Blättchen.

0,1520 g Substanz gaben 0,0960 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	15,85	15,62 %.

Es ist in kaltem Wasser kaum löslich, verdünnte Salzsäure löst es leicht, konzentrierte Säure nur wenig.

München, den 22. August 1907.

Beiträge zur Kenntnis des Carbazols;

von

G. Schultz und **L. Hauenstein.**

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule in München.)

Das von Graebe und Glaser[1]) im Steinkohlenteer entdeckte Carbazol hat nicht allein wissenschaftliches Interesse, sondern hat auch als ein in großen Mengen bei der Teerverarbeitung abfallendes und bis heute noch wenig Verwendung habendes Nebenprodukt das Augenmerk der Techniker auf sich gelenkt.

Jedoch hat sich bis jetzt nur eines seiner Derivate, das Diamidocarbazol, als Komponente für Carbazolgelb[2]) als brauchbar erwiesen.

Im Folgenden sind Versuche beschrieben, welche sich auf die Sulfurierung des Carbazols erstrecken.

Die Bildung einer Carbazoldisulfonsäure beim Erwärmen von Carbazol mit konzentrierter Schwefelsäure beobachteten bereits Graebe[3]) und Glaser, versuchten aber nicht, sie zu isolieren.

---

[1]) C. Graebe u. C. Glaser: Ann. Chem. 163, 343 (1872); Ber. 5, 12 (1872).

[2]) Badische Anilin- u. Sodafabrik: Chem. Centralbl. 89, I, 885; Ber. 22 R. 177.

[3]) C. Graebe u. C. Glaser: Ann. Chem. 163, 347 (1872).

Diese Versuche nahm erst Bechhold[1]) im Jahre 1890 auf, und zwar wollte er mittels Bariumsalzes die beim Sulfurieren von Carbazol mit reiner konzentrierter Schwefelsäure bei Wasserbadhitze entstandene Sulfonsäure rein darstellen, bekam aber nur eine braune Masse, die zwar durch wiederholtes Fällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol rein weiß, aber nie kristallinisch erhalten werden konnte. Dieselben Erfahrungen machte er auch mit der freien Säure und deren anderen Salzen; außerdem konnte er konstatieren, daß diese rohe Sulfonsäure nicht nur aus einem Gemisch verschiedener Isomeren, sondern auch zum Teil aus Di- und Monosulfonsäure bestehe.

Als er jedoch das bei der Sulfuration resultierende Reaktionsprodukt unter Umschütteln allmählich mit einer dreiprozentigen Kaliumpermanganatlösung versetzte, bis diese nicht mehr entfärbt wurde, und alle Säure neutralisiert war, erhielt er beim Eindampfen der entstandenen Lösung das Kaliumsalz einer Carbazoldisulfonsäure als eine gelb gefärbte Substanz, die unter dem Mikroskop betrachtet, in lauter gleichartigen kubischen Formen kristallisierte. Mittels Kieselfluorwasserstoffsäure oder Platinchlorid bekam er aus dem Kaliumsalz die freie Säure, die aus den Mutterlaugen sich in weißen, seidenglänzenden Nadeln ausscheidet, nicht schmilzt, sondern bei höherer Temperatur verkohlt.

Außer der obigen Säure sind noch einige Dinitrocarbazolsulfonsäuren[2]) hergestellt worden. Eine Dinitrocarbazolmonosulfonsäure entsteht als Hauptprodukt neben einer zweiten Mono- und einer Disulfonsäure bei der Sulfuration von Dinitrocarbazol nach D. R. P. Nr. 128853 unter bestimmten Bedingungen. Durch ihre Löslichkeit in verdünnter oder konzentrierter Schwefelsäure kann sie von der Disulfonsäure, durch ihre schwer löslichen Alkali- und Erdalkalisalze von der zweiten Monosulfonsäure getrennt werden. Genauere wissenschaftliche Untersuchungen liegen darüber noch nicht vor.

Wir gelangten bei unseren Versuchen zu folgenden Resultaten.

---

[1]) Bechhold: Ber. 23, 2144 (1890).

[2]) E. Wirth und H. Schott, D.R.P. 128853 und 128854; Chem. Centralbl. 1, 608 (1902).

Carbazol sulfuriert sich sehr leicht und geht, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, bereits bei gewöhnlicher Temperatur teilweise in Sulfonsäure über. Jedoch bleibt der größte Teil unverändert.

Löst man z. B. 10 g Carbazol in 150 g konzentrierter Schwefelsäure auf und läßt diese Lösung ca. 8 Tage lang stehen, so ist nach dieser Zeit nur 1 g Carbazol in Sulfonsäure umgewandelt.

Sulfuriert man Carbazol 6—7 Stunden lang bei 70°—75° mit einer für die Bildung von Monosulfonsäure ausreichenden Menge Schwefelsäure (auf 20 g Carbazol 12,5 g Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew.), so bleibt ebenfalls ein großer Teil des Carbazols unverändert. Es sind aber bereits erhebliche Mengen von Disulfonsäure entstanden und hat sich sogar bereits etwas Trisulfonsäure gebildet.

Zur Entfernung unveränderten Carbazols wird das Sulfurierungsgemisch zunächst in Wasser gegossen und die Lösung vom Carbazol abfiltriert. Sodann wird die wäßrige Lösung mit Bariumcarbonat heiß neutralisiert, vom Bariumsulfat abfiltriert und die Lösung der Bariumsalze eingedampft, bis sich eine schwache Kristallhaut zu bilden anfängt. Bei mehrstündigem Stehen scheidet sich ein aus mikroskopischen Nadeln bestehender Kristallbrei ab, welcher durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wird. Die so erhaltenen Kristalle bestehen aus carbazoldisulfonsaurem Barium. Aus 20 g Carbazol wurden auf diese Weise 10—11 g unverändert zurückerhalten; daneben entstanden 4 g kristallisiertes carbazoldisulfonsaures Barium neben 17—18 g in den Mutterlaugen vorhandenen Bariumsalzen.

Aus diesen Mutterlaugen gelang es noch, das Kaliumsalz einer Carbazoltrisulfonsäure zu isolieren.

Zu diesem Zwecke wurden die Mutterlaugen mit Kaliumsulfat in die entsprechenden Kaliumsalze umgesetzt; aus einer ziemlich konzentrierten Lösung der letzteren konnte durch Zugabe von Alkohol ein in durchsichtigen Nadeln kristallisierter Körper erhalten werden, der sich durch Analyse als das Kaliumsalz einer Carbazoltrisulfonsäure erwies.

Carbazoldisulfonsaures Barium,
$C_{12}H_7N(SO_3)_2Ba + 3\,H_2O$,

kann auf die bereits erwähnte Weise rein erhalten werden; es ist eine weiße, in feuchtem Zustande seidenglänzende, aus kleinen Nädelchen bestehende Substanz, wenig löslich in kaltem, sehr leicht dagegen in heißem Wasser. In Alkohol und den meisten anderen organischen Solventien ist es unlöslich; aus der stark verdünnten, schwach fluoreszierenden und fast farblosen wäßrigen Lösung kann es durch Alkohol in Form einer weißen Gallerte erhalten werden, die beim Erhitzen nicht schmilzt, sondern verkohlt.

Das lufttrockene Salz verliert im Exsikkator 2 Mol. Kristallwasser; das dritte entweicht erst bei einer Temperatur von 180°—190°.

Es enthielten 1,525 g Substanz 0,1603 g H_2O und 2,0139 g Substanz 0,2165 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
H_2O	10,46	10,51	10,75 %.

Die Verbrennung der vollständig wasserfreien Substanz ergab für 0,2175 g Substanz 0,2477 g CO_2 und 0,0323 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	31,17	31,06 %
H	1,52	1,65 „.

0,1874 g Substanz gaben 0,2131 g CO_2 und 0,0292 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	31,17	31,02 %
H	1,52	1,73 „.

0,2041 g Substanz gaben 6 ccm N bei 19° und 711 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	3,03	3,18 %.

Beim Verglühen und darauf folgendem Abrauchen mit konzentrierter reiner Schwefelsäure entstanden aus 1,7365 g Substanz 0,9008 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	29,65	29,61 %.

Die Schwefelbestimmung ergab für 0,1913 g Substanz 0,1915 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	13,85	13,74 %.

Carbazoldisulfonsäure, $C_{12}H_7N(SO_3H)_2$.

Man erhält die freie Carbazoldisulfonsäure durch Umsetzung des entsprechenden Bariumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze und Eindampfen der von dem entstandenen Bariumsulfat abfiltrierten Lösung bis zur Trockene.

Sie stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine kompakte, durchscheinende Masse dar, die sich rasch oberflächlich blau färbt und bereits bei der Siedetemperatur des Acetons schmelzbar ist. Ihre wäßrigen Lösungen färben sich ebenfalls bläulich, besonders beim Eindampfen.

Was ihre Löslichkeit anlangt, so löst sie sich sehr leicht in Wasser und den meisten organischen Solventien, etwas schwieriger in Chloroform und Acetessigester; aus keinem dieser Lösungsmittel, sowie Mischungen derselben konnte sie jedoch kristallinisch erhalten werden, ausgenommen in Form von eisblumenartigen Gebilden, die beim Verdunsten ihrer Lösungen in Aceton zurückblieben.

Wie die von Bechhold aufgefundene Carbazoldisulfonsäure, so liefert auch diese mit Resorcin eine braune Schmelze.

Beim Zusammenschmelzen mit Oxalsäure entstand ein blauer, in Wasser löslicher Farbstoff.[1])

Carbazoldisulfonsaures Natrium, $C_{12}H_7N(SO_3)_2Na_2$,

entsteht durch Umsetzen des reinen carbazoldisulfonsauren Bariums mit der demselben quantitativ genau entsprechenden Menge Natriumsulfat, was durch Titration der wäßrigen Lösung des Bariumsalzes mittels Natriumsulfat erreicht werden kann. Es war nur als weißes Pulver zu erhalten, das sehr leicht in Wasser, in den meisten organischen Lösungsmitteln aber nicht löslich ist. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol kann es gereinigt werden.

Die Analyse eines derartig hergestellten und im Vakuum getrockneten Salzes ergab für 2,0517 g Substanz 0,7937 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	12,59	12,53 %.

[1]) Vergl. Suida, Ber. 12, 1403 (1879); Bamberger u. Müller, das. 20, 1903 (1887).

Carbazoldisulfonsaures Kalium, $C_{12}H_7N(SO_3)_2K_2$,

aus dem Bariumsalz mit Kaliumsulfat erhalten, kristallisiert in kleinen Nädelchen. Es ist sehr in Wasser löslich; aus seiner wäßrigen Lösung fällt es durch Alkohol als weißer, flockiger Niederschlag. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt es nicht und verbrennt unter Aufblähen.

Das lufttrockene Salz verliert erst bei einer Temperatur von 190° die letzten Reste seines Kristallwassers.

Die Wasserbestimmung ergab für 1,5515 g Substanz 0,1839 g H_2O und für 2,037 g Substanz 0,2432 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
H_2O	11,82	11,85	11,94 %.

Bei der Analyse der völlig wasserfreien Substanz wurde gefunden für 1,573 g Substanz 0,6503 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	19,35	19,27 %.

Carbazoldisulfonchlorid, $C_{12}H_7N(SO_3Cl)_2$.

Zur weiteren Charakterisierung der isolierten Sulfonsäure wurde deren Sulfonchlorid hergestellt. Zur Gewinnung desselben vermengt man sehr fein gepulvertes carbazoldisulfonsaures Kalium mit möglichst gut zerkleinertem Phosphorpentachlorid in einem trockenem Kolben, den man am besten mit einem mit einer Chlorcalciumröhre versehenen Korke verschließt. Bereits beim Schütteln tritt unter Entwicklung von Salzsäuregas Reaktion ein, die stärker wird, wenn der Kolben auf ein lebhaft siedendes Wasserbad gesetzt wird. Es verflüssigt sich dadurch das Reaktionsgemisch etwas, und nach Verlauf von einer halben bis dreiviertel Stunde ist dasselbe wieder fest geworden und die Umsetzung beendigt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, wenn die angewandten Mengen Kaliumsalz und Phosphorpentachlorid sich wie drei zu vier verhalten. Das entstandene Produkt wird mehrmals mit kaltem Wasser ausgewaschen, und man erhält dadurch einen schwach braungelb gefärbten Körper, der wie ein Sulfonchlorid reagiert. So geht es beim Behandeln mit Ammoniak in ein Sulfamid über; von kaltem Wasser sehr wenig oder fast gar nicht verändert, wird es durch heißes Wasser in die freie Säure zurückverwandelt, was bereits durch längeres Stehen an der

Luft und durch zu oftes Behandeln mit Aceton und Wasser, wie es die Reinigung des Sulfonchlorids verlangt, bewirkt wird. Am schnellsten kann die dabei entstandene freie Carbazoldisulfonsäure durch Überführen in ihr Bariumsalz charakterisiert werden.

Was die Löslichkeit des Sulfonchlorids anlangt, so wird es, wie schon erwähnt, von kaltem Wasser kaum aufgenommen, sehr leicht dagegen von Alkohol, Äther, Aceton, etwas schwerer von Essigester, Benzol, Toluol und Chloroform. Aus keinem dieser Lösungsmittel, sowie Mischungen derselben, konnte es kristallisiert erhalten werden; eine dreimal in Aceton gelöste und mittels Wasser gefällte Probe erwies sich jedoch als ziemlich rein und gab bei der Analyse folgende Resultate.

0,1955 g Substanz lieferten 0,2622 g CO_2 und 0,0399 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	39,65	40,23 %
H	1,92	2,26 „.

0,2107 g Substanz lieferten 0,3114 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	39,65	40,31 %
H	1,92	2,15 „.

0,1874 g Substanz lieferten 6,9 ccm N bei 16° und 715 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	3,85	4,01 %.

Die Bestimmung von Schwefel und Chlor ergab für 0,1907 g Substanz 0,2439 g $BaSO_4$ und 0,1496 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
S	17,58	17,55 %
Cl	19,51	19,38 „.

Carbazoldisulfonamid, $C_{12}H_7N(SO_2NH_2)_2$.

Die gewöhnliche Art der Darstellung der Sulfamide, Erhitzen eines Gemisches von Sulfonchlorid und überschüssigem Ammoniumcarbonat, lieferte sehr schlechte Ausbeuten. Diese waren ebenfalls noch keine guten zu nennen, als das Sulfonchlorid mit konzentrierter Ammoniaklösung längere Zeit am Rückflußkühler gekocht wurde.

Die quantitative Umsetzung erfolgte erst beim Erhitzen des Chlorids mit konzentrierter Ammoniaklösung in einer beiderseitig zugeschmolzenen Röhre auf 120°—140° während

ca. 2 Stunden. Das erhaltene Reaktionsprodukt, das durch seine weiße Farbe erkennen läßt, ob sich alles Sulfonchlorid, das gelb gefärbt ist, in Sulfamid umgewandelt hat, bringt man nach dem vorsichtigen Öffnen der Röhre in ein Becherglas, verdünnt unter Umrühren mit Wasser und läßt das Sulfamid absetzen. Ohne den Niederschlag aufzurühren, filtriert man die überstehende Flüssigkeit möglichst gut ab, bringt dann allmählich das schwer zu filtrierende Sulfamid auf das Filter und wäscht mit kaltem Wasser nach.

Von den meisten anderen Lösungsmitteln wird es kaum aufgenommen, am besten löst es sich in heißem Aceton. Beim Erkalten scheiden sich auf Zusatz von so viel Wasser, daß der entstehende Niederschlag sich gerade noch löst, aus derartigen konzentrierten Lösungen farblose Nädelchen, aus verdünnteren durchsichtige Kristalle von dreieckigem Querschnitt aus, die beide unter Zersetzung bei 220°—225° schmelzen.

Die Analysen ergaben für 0,1973 g Substanz 0,3189 g CO_2 und 0,0446 g H_2O.

0,1946 g Substanz gaben 23,4 ccm N bei 17,5° und 710,5 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
C	44,31	44,08 %
H	3,38	3,51 „
N	12,92	13,06 „.

Verhalten der Carbazoldisulfonsäure.

Die beiden Sulfongruppen lassen sich sehr schwer durch Hydroxyl ersetzen. Schmelzendes Kali oder ein Gemisch von Kalihydrat und Natronhydrat wirken beim Erwärmen bis 250° kaum ein, selbst wenn sie in großem Überschuß genommen werden.

Erst bei der Anwendung einer 12fachen Menge Kalihydrat und einer Temperatur von 300°—320° ist eine Einwirkung bemerkbar. Aus einer so erhaltenen Schmelze wurde ein phenolartiger Körprr isoliert, welcher leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther, etwas schwieriger in Chloroform und Benzol löslich war, aber nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

Eine Destillation von carbazoldisulfonsaurem Kalium mit gelbem Blutlaugensalz oder Cyankalium lieferte nur Carbazol.

Nitriert man das carbazoldisulfonsaure Kalium mit konzentrierter Salpetersäure, so treten zwar Nitrogruppen an den Carbazolkern aber zugleich unter Abspaltung von Schwefelsäure. Die Nitrierung erfolgt schon bei Wasserbadhitze und führt zu einem hellgelben Körper, der bereits während der Reaktion in Nadeln kristallisierend ausfällt. Durch Abfiltrieren und öfteres Auswaschen mit Wasser kann er rein erhalten werden. Auf Grund der folgenden Analyse einer bei 150° getrockneten Substanzmenge muß er als das Kaliumsalz einer Tetranitrocarbazolmonosulfonsäure betrachtet werden.

0,5237 g Substanz lieferten 0,0939 g K_2SO_4.
0,2158 g Substanz gaben 29,5 ccm N bei 20° und 724 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
K	8,38	8,04 %
N	15,05	14,83 „.

Mononitrocarbazoldisulfonsäure, $C_{12}H_6N(NO_2)(SO_3H)_2$.

Das Kaliumsalz dieser Säure wird in folgender Weise erhalten. Man versetzt eine Lösung von 12 g carbazoldisulfonsaurem Kalium in 60 g Wasser mit 3 g konzentrierter Salpetersäure (65,3 prozentig) (die theoretisch nötige Salpetersäuremenge wären 2,8 g), die man noch mit 20 g Wasser verdünnt hat. Die Lösung wird dann unter beständigem Umrühren während einer halben bis dreiviertel Stunde auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt und etwas eingedampft. Dadurch kommt nach einigem Stehen ein braun- bis rötlichgelber Körper (8—10 g) zur Ausscheidung, der entweder bereits in kleinen Nädelchen kristallisiert oder aus mehreren aneinander hängenden Klümpchen besteht; die Mutterlaugen geben bei weiterem Eindampfen gewöhnlich noch eine zweite Kristallisation.

In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich; Wasser nimmt es sehr leicht mit hellgelber Farbe auf, die im sauren Bade auf Wolle übertragbar ist und darauf eine ähnliche Nuance wie Naphtolgelb erzeugt. Einigemale aus Wasser umkristallisiert, kann es in hellgelben, glänzenden Nädelchen erhalten werden und stellt so das neutrale Kaliumsalz der Mononitrocarbazoldisulfonsäure verbunden mit drei Molekülen Kristallwasser dar. Die Hauptmenge dieses Wassers (0,095 g von 0,154 g Gesamtwassermenge) verliert es bereits

im Vakuumexsikkator; die letzten Reste entweichen erst bei einer Temperatur von 160°.

Es enthielten 2,0256 g Substanz 0,2285 g H_2O und 1,438 g Substanz 0,154 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
H_2O	10,75	11,28	10,71 %.

Die Verbrennungen ergaben für 0,2028 g Substanz 0,0296 g H_2O und 0,237 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	32,14	31,88 %
H	1,84	1,62 „.

Die Verbrennungen ergaben für 0,2304 g Substanz 0,0326 g H_2O und 0,2704 g CO_2.

0,1974 g Substanz ergaben 11,4 ccm N bei 15° und 717 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
C	32,14	32,01 %
H	1,84	1,57 „
N	6,25	6,37 „.

Bei einer Schwefelbestimmung wurden gefunden für 0,2265 g Substanz 0,2337 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	14,29	14,17 %.

Da sich die Substanz beim Verglühen stark aufblähte und etwas versprühte, mußte sie sowie das Kaliumsalz der Tetranitrocarbazolmonosulfonsäure zur Bestimmung des Kaliums direkt mit Schwefelsäure abgeraucht werden. Am besten führt man dies in einem möglichst hohen und gut verschließbaren Platintiegel aus, um beim Verbrennen des Kohlenstoffs der beim Abrauchen entstandenen schwarzen Krusten, die sich beim Anwärmen des Tiegels abblättern und nicht selten teilweise herausgeschleudert werden, keine Verluste zu erleiden. Der erhaltene Glührückstand reagierte infolge der reduzierenden Wirkung des verbrennenden Kohlenstoffs stets alkalisch und mußte deshalb noch einmal mit Schwefelsäure abgeraucht werden, um alles Kalium an Schwefelsäure gebunden zu erhalten. Erst unter Berücksichtigung dieser Tatsachen ergab die Kaliumbestimmung brauchbare Resultate.

1,135 g Substanz lieferten 0,4327 g K_2SO_4 und 1,8263 g lieferten 0,7023 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:	
K	17,41	17,09	17,24 %.

Herstellung der Amidosäure aus der Nitrocarbazoldisulfonsäure.

Wie vorauszusehen war, konnte dazu das gebräuchlichste Reduktionsmittel, Zinnchlorür und konzentrierte Salzsäure, nicht mit Vorteil verwendet werden. Denn außer der Reduktion bewirkte es zugleich Abspaltung von Schwefelsäure. Reduzierende Mittel, deren Wirkung die Anwesenheit von Säuren erforderte, waren somit ausgeschlossen. Unter den übrigen erwies sich Schwefelwasserstoff als das geeignetste.

Monoamidocarbazoldisulfonsaures Kalium, $C_{12}H_6NNH_2.SO_3K.SO_3H + 3H_2O$.

Zu dessen Darstellung versetzt man die wäßrige Lösung des mononitrocarbazoldisulfonsauren Kaliums mit Ammoniak, und leitet etwa während zwei Stunden Schwefelwasserstoff in der Kälte ein. Dadurch ist die durch Ammoniak hervorgerufene rote Färbung der Lösung fast vollständig wieder in eine gelbe bis gelbbraune übergegangen und die Reaktion als beendigt zu betrachten. Die erhaltene Lösung dampft man hierauf einigemale auf die Hälfte ihres Volumens ein, das man dabei mit Wasser immer wieder zu dem ursprünglichen Volumen ergänzt. Zuletzt wird noch mit etwas verdünnter Salzsäure angesäuert, so daß alles Schwefelammonium vertrieben, der überschüssige Schwefel vollständig und zusammengeballt zur Abscheidung gebracht ist, und so leicht durch Filtrieren entfernt werden kann. Das Filtrat dampft man am besten auf dem Wasserbade ein, bis sich eine kaum sichtbare Kristallhaut abzuscheiden beginnt. Nach einigem Stehen kristallisiert das saure Kaliumsalz der Monoamidocarbazoldisulfonsäure in deutlich sichtbaren, seidenglänzenden Einzel- oder in zu Klumpen vereinigten Nadeln aus, deren Mutterlauge bei weiterem Einengen gewöhnlich noch eine zweite Kristallisation desselben Körpers liefert.

Es ist in der Regel grau oder gelblich gefärbt, kann aber durch öfteres Umkristallisieren aus Wasser vollständig farblos erhalten werden. In den gebräuchlichsten organischen Solventien löst es sich kaum und ist somit nur aus heißem Wasser kristallisierbar. Ein derartig gewonnenes, lufttrockenes

Produkt stellt das saure Kaliumsalz der Monoamidocarbazoldisulfonsäure mit 3 Mol. Kristallwasser dar, die es beim Erhitzen auf 120° und unter Annahme einer grauen Farbe verliert; nach einer zweimaligen Kristallisation ist es bereits analysenrein.

Die Wasserbestimmung ergab für 0,9956 g Substanz 0,127 g H_2O und für 2,013 g Substanz 0,2531 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:	
H_2O	12,44	12,86	12,57 %.

Die Verbrennungen lieferten für 0,2074 g Substanz 0,2865 g CO_2 und 0,0469 g H_2O.

0,211 g Substanz lieferten 14,9 ccm N bei 22° und 729 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
C	37,89	37,68 %
H	2,37	2,51 „
N	7,37	7,67 „.

Bei der Kaliumbestimmung lieferten 0,963 g Substanz 0,216 g K_2SO_4

	Berechnet:	Gefunden:
K	10,26	10,06 %.

Die so erhaltene Amidocarbazoldisulfonsäure liefert mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, welche sich in bekannter Weise mit Phenolen zu Azofarbstoffen kombinieren läßt. Der mit β-Naphthol erhaltene Farbstoff bildet rote Nädelchen. Er färbt Wolle in saurem Bade rot.

Carbazoltrisulfonsaures Kalium.

Wie bereits oben erwähnt wurde, bildet sich beim Sulfurieren des Carbazols bei 70°—75° neben der Disulfonsäure auch etwas Trisulfonsäure. Zur Darstellung des Kaliumsalzes dieser Säure verfährt man wie folgt: Man setzt die bei der Kristallisation des carbazolsulfonsauren Bariums resultierenden und ausschließlich Bariumsalze von verschiedenen Sulfonsäuren enthaltende Mutterlaugen mittels Kaliumsulfat in die entsprechenden Kaliumverbindungen um. Diese gelb bis rot gefärbte, fluoreszierende Lösung dampft man, je nach der Konzentration, mehr oder weniger ein und gibt so viel Alkohol zu, bis der dadurch hervorgerufene Niederschlag beim Umschütteln gerade noch verschwindet. Nach einigem Stehen, besonders an einem kühlen Orte, scheiden sich weiße Nadeln oder Büschel von Nadeln ab, die

abfiltriert, mit einer Mischung von zwei Teilen Wasser und einem Teil Alkohol ausgewaschen und auf Ton getrocknet, ein weißes Pulver darstellen.

Dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln jedoch nicht löslich; aus einer Mischung von Alkohol und Wasser ist es umkristallisierbar. Wie die meisten sulfonsauren Salze schmilzt es nicht, sondern zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohlenstoff.

Nach seiner Bildungsweise, Wasser- und Kaliumbestimmung zu schließen, ist es das Kaliumsalz einer Carbazoltrisulfonsäure, verbunden mit 3 Mol. Kristallwasser, die erst bei einer Temperatur von 190°—195° vollständig abgegeben werden.

Es enthielten 1,7385 g Substanz 0,1653 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	9,39	9,51 %.

Die Kaliumbestimmung einer zweimal umkristallisierten und vollkommen wasserfreien Substanz ergab für 0,8964 g Substanz 0,4461 g K_2SO_4 und für 1,0538 g Substanz 0,5236 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:	
K	22,46	22,07	22,27 %.

Herstellung einer Nitrosulfonsäure aus dem bei Wasserbadhitze erhaltenen Sulfurationsgemisch von Carbazol mit konzentrierter Schwefelsäure.

Versuche, die angestellt wurden, um das Carbazol möglichst vollständig in Nitrosulfonsäure umzuwandeln, ergaben, daß dasselbe bei Wasserbadhitze mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, vollständig sulfuriert wird und das dabei erhaltene Reaktionsgemisch durch Nitrieren direkt in eine Nitrosulfonsäure übergeführt werden kann. Je nach der Menge der dazu verwendeten Salpetersäure können eine oder zwei Nitrogruppen eingeführt werden.

Eine nahezu quantitative Ausbeute an Mononitrodisulfonsäure erhält man beim Einhalten folgender Bedingungen:

Man sulfuriert 20 g gut gepulverten Carbazols mit 56 g konzentrierter Schwefelsäure (1,84) ca. $^1/_2$ Stunde lang bei lebhaft siedendem Wasserbade. In der dadurch entstandenen

tiefbraun gefärbten und ziemlich dickflüssigen Masse läßt man nach dem Erkalten unter stetem Umrühren und Kühlen ein Gemisch von 11,6 g konzentrierter Schwefelsäure und 11,6 g konzentrierter Salpetersäure allmählich zutropfen, und erhitzt sie zur Beendigung der Nitration noch ca. $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade. Um die gebildete Nitrosulfonsäure zu isolieren, gießt man das erkaltete Reaktionsgemisch in eine gesättigte Kochsalz- oder Kaliumchloridlösung, wodurch sich die entsprechenden Salze als hellgelb gefärbte Körper ausscheiden. Beide Salze sind löslich in Wasser, in den meisten organischen Lösungsmitteln jedoch unlöslich. Aus heißem Wasser können sie umkristallisiert werden. Dadurch ist das Natriumsalz nur in mikroskopisch kleinen Nädelchen zu erhalten, während das Kaliumsalz unter denselben Bedingungen in deutlich sichtbaren Nadeln kristallisiert.

Ein dreimal umkristallisiertes und bei 170° getrocknetes Kaliumsalz ergab für 1,503 g Substanz 0,5867 g K_2SO_4.

0,2305 g Substanz gaben 13,09 ccm N bei 20° und 726 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
K	17,41	17,50 %
N	6,25	6,21 „ .

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakhaltige Lösung dieser Mononitrocarbazoldisulfonsäure läßt sie sich zu der entsprechenden Amidosulfonsäure reduzieren. Das dadurch erhaltene saure Kaliumsalz stellt einen weißen Körper dar, der aus heißem Wasser in mikroskopisch kleinen Nädelchen kristallisierend erhalten werden kann. Ihre Diazoverbindung liefert mit β-Naphthol einen roten, mit α-Naphthylamin einen violetten Farbstoff.

München, den 21. August 1907.

Über Dinitro- und Diamidodiphenyl-α-γ-diacipiperazine;

von

E. Deutsch.

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der K. k. Technischen Hochschule in Wien.)

Nachdem Plöchl[1]) das Orthonitrophenylglycin und die Höchster Farbwerke[2]) das Paranitrophenylglycin durch Einwirkung von Chloressigsäure auf das entsprechende Nitranilin unter verschiedenen Versuchsbedingungen hergestellt hatten, unternahm ich das Studium der Einwirkung von Chloressigsäure auf Metanitranilin.

Die Reaktion hierbei verläuft nicht so glatt wie beim o-Nitranilin, wo einfaches Erhitzen mit Chloressigsäure genügt, aber sie erfordert nur etwas abgeänderte Bedingungen wie beim p-Nitranilin und bietet dann weniger Schwierigkeiten.

Die Herstellung des Äthyläthers des m-Nitranilins erfolgte leicht durch Erwärmen des m-Nitranilins und Chloressigsäureäthylesters in alkoholischer Lösung.

Das aus dem Ester gewonnene m-Nitrophenylglycin gibt für sich über den Schmelzpunkt erhitzt analog dem nichtsubstituierten Phenylglycin[3]) das Dimetanitrodiphenyl-α-γ-diacipiperazin. Die vorhandene Nitrogruppe stört nur insofern, daß sie bei dieser Temperatur (160°—170°) schon oxydierend wirkt, wodurch die Ausbeute sehr stark verringert wird.

Der Versuch, das Piperazin nach Abenius und Widmann[4]) aus dem Chloracetylprodukt mittels Kalilauge herzustellen, gab nur negative Resultate.

---

[1]) Plöchl, Ber. **19**, 6.

[2]) Höchster Farbwerke D. R. P. 88433. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenindustrie IV, 1156.

[3]) Paul J. Meyer, Ber. **10**, 1967.

[4]) Abenius u. Widmann, dies. Journ. [2] **40**, 430.

Zwar liefert m-Nitranilin mit Chloracetylchlorid glatt das Chloracet-m-nitranilid, aber dieses gibt mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gekocht nicht das Piperazin, sondern es wird verseift unter Rückbildung von m-Nitranilin.

Eine geringe Menge von Kaliumhydroxyd wirkte ebenso, nur blieb ein Teil des Chloracet-m-nitranilids unverändert. Geschmolzenes Natriumacetat in absolut wasserfreiem Zustande in Benzol aufgeschlämmt, reagiert auch bei sehr langem Kochen nicht. War aber nicht alles Wasser auf das sorgfältigste ferngehalten, so wurde der größte Teil des Ausgangsproduktes verseift; nur bei einer ganz geringen Menge wird das Chlor durch Hydroxyl ersetzt unter Bildung des m-Nitranilids der Glycolsäure.

Ich mußte daher wieder zum Schmelzen greifen; es zeigten sich jedoch dieselben Übelstände wie beim Nitrophenylglycin, indem auch hier der größte Teil verkohlt oder verharzt.

Aber auch die zweite Methode von Abenius und Widmann zur Herstellung des Piperazins kann auf das m-Nitrophenylglycin nicht angewendet werden, denn das Chloracetylchlorid reagiert mit m-Nitrophenylglycin nur sehr langsam und träge und ist das zähflüssige, nach längerer Zeit glasartig erstarrende Einwirkungsprodukt von unverändertem m-Nitrophenylglycin kaum zu trennen. Setzte ich als chlorwasserstoffbindendes Mittel Natriumacetat zu, so ballte sich das Ganze zu einem Klumpen, wodurch eine weitere Einwirkung unmöglich wurde.

Erhitzte ich dieses noch unveränderte, m-nitrophenylglycinhaltige Chloracetyl-m-Nitrophenylglycin mit m-Nitranilin, so verharzte beinahe die ganze Masse und es bildete sich nur eine Spur Piperazin.

Die Reduktion des Di-m-nitrodiphenyl-α-γ-diacipiperazins mit Zinn und Salzsäure lieferte glatt das entsprechende Diamin, welches, diazotiert und mit R-salz gekuppelt, einen orangeroten Farbstoff ergab, der, von einem Diamin sich ableitend, zwar Baumwolle direkt, aber nur sehr schwach und unecht färbte.

Vom p-Nitranilin ausgehend, gelangt man zu ganz ähnlichen Resultaten wie vom m-Nitranilin.

Die Herstellung des Di-p-nitrodiphenyl-α-γ-diacipiperazins durch Schmelzen des p-Nitrophenylglycins gelang zwar wegen dessen zu hohen Schmelzpunktes nicht, wohl aber erhält man das Piperazin beim Schmelzen des Chloracet-p-nitranilids, dessen Herstellung ganz glatt aus p-Nitranilin und Chloracetylchlorid möglich ist.

Die Reduktion lieferte Diparaamidodiphenyl-α-γ-diacipiperazin, das, diazotiert und mit R-salz gekuppelt, einen auf Baumwolle nur sehr schwach ziehenden Farbstoff ergab.

Metanitrophenylglycin,

$$m\text{-}C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NHCH_2COOH\end{cases}.$$

50 g m-Nitranilin werden einer Lösung von 20 g kristallisiertem Natriumacetat und etwas Soda zugesetzt und das Ganze unter kräftigem Rühren zum lebhaften Kochen erhitzt, dann eine kalte, konzentriert-wäßrige Lösung von 50 g Chloressigsäure innerhalb 2 Stunden tropfenweise zugefügt, hierauf noch $^1/_4$ Stunde lang weiter gekocht und einen Tag lang am Wasserbade stehen gelassen.

Die auf ca. 30°—35° erkaltete Lösung kann vom unveränderten m-Nitranilin abfiltriert werden. Beim Zusatz von Chlorwasserstoff zum Filtrat fällt das m-Nitrophenylglycin in Form gelber Flocken aus. Aus heißem Wasser umkristallisiert, ergibt es eine Ausbeute von 25—30 g.

Das m-Nitrophenylglycin hat ebenso wie das entsprechende p-Produkt nur saure Eigenschaften, ist leicht löslich in Natronlauge, kohlensaurem Natron und Natriumacetat unter Freiwerden von Essigsäure. Es ist ferner leicht löslich in Äther, Alkohol, aus welch letzterem es als gelbes kristallinisches Pulver ausfällt. Aus heißem Wasser kristallisiert das Glycin in Form schlanker, gelber, rhombischer, schwach doppelbrechender Prismen. Parallel der Längsrichtung liegt die Achse des kleinen Brechungsexponenten. Es ist nicht pleochroitisch.

Die Alkalisalze des Glycins sind rot, in kaltem Wasser wenig, aber schon bei 30°—35° sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt des m-Nitrophenylglycins liegt bei 156°

(korrigiert); bei etwas höherer Temperatur tritt schon Zersetzung ein.

Die Analyse der bei 105°, dann im Vakuumexsikkator getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,1963 g Substanz gaben 0,3520 g Kohlensäure und 0,0714 g Wasser.

II. 0,1938 g Substanz gaben bei 19° und 744 mm Barometerstand 24,7 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_8H_8O_4N_2$:	Gefunden: I.	II.
C	48,98	49,00	— %
H	4,10	4,07	— „
N	14,30	—	14,37 „.

m-Nitrophenylglycinäthylester,

$$m\text{-}C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NHCH_2COOC_2H_5\end{cases}.$$

Die Herstellung des Esters geht viel leichter und mit besserer Ausbeute vor sich, als die des freien Glycins.

20 g Chloressigsäureäthylester und 20 g m-Nitranilin, in wenig Alkohol gelöst, werden 2 Tage lang am Wasserbade gekocht. Ist nach dieser Zeit der Geruch des Chloressigesters noch wahrnehmbar, so gibt man 20 g geschmolzenes Natriumacetat dazu und setzt das Kochen noch einige Stunden lang fort. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in salzsäurehaltiges Wasser, filtriert und wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser das noch vorhandene m-Nitranilin heraus. Es ergibt sich eine Ausbeute von ca. 20 g m-Nitrophenylglycinäthylester. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkristallisierten Substanz liegt bei 84° (korrigiert).

Die im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0,1860 g Substanz gaben bei 19° und 743 mm Barometerstand 20,9 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,52	12,65 %.

In sehr schöner reiner Form ist der Ester zu erhalten, wenn man in die absolut alkoholische Lösung des m-Nitro-

phenylglycins trockenes Chlorwasserstoffgas einleitet. Die erzielten Kristalle des Esters haben schlechte Begrenzung. Die Auslöschung ist gerade; die Kristalle sind merklich pleochroitisch; der schwächer gebrochene Strahl wird stärker absorbiert.

Chloracet-m-nitranilid,

$$m\text{-}C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ NHCOCH_2Cl\end{cases}.$$

Diese Verbindung wurde schon von Cramer und Johnsohn[1]) hergestellt, ohne daß diese Forscher näher darauf eingegangen wären.

30 g sehr fein gepulvertes m-Nitranilin werden in absolutem Äther oder Benzol aufgeschlämmt und langsam unter guter Kühlung und kräftigem Rühren 5 g in absolutem Äther gelöstes Chloracetylchlorid hinzugefügt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird das überschüssige m-Nitranilin und salzsaures m-Nitranilin mit salzsäurehaltigem Wasser entfernt. Der Rückstand ist durch Verunreinigung hellbraun gefärbt. Dieselben Verunreinigungen (wahrscheinlich zum Teil Dichloracet-m-nitranilid

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ N(COCH_2Cl)_2\end{cases},$$

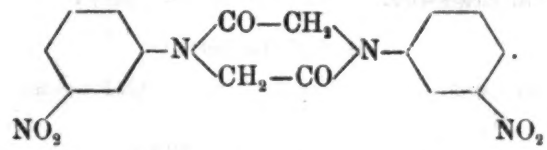
sind auch durch Umkristallisieren aus Alkohol nicht zu entfernen. Man kocht daher vorteilhaft mit Wasser aus, dem man auch 5 % Alkohol zusetzen kann. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten das Chloracet-m-nitranilid in Form schwach gelblich gefärbter, prismatischer, stark doppelbrechender Kristalle aus, die bei 116° (korrigiert) schmelzen. Bei ca. 150°—160° färbt es sich immer dunkler gelb, dann schließlich braun unter Gasentweichung.

0,1519 g der bei 105°, dann im Vakuumexsikkator getrockneten Substanz gaben 0,1051 g Chlorsilber.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	16,52	17,11 %.

[1]) W. B. Cramer u. T. B. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 490.

Di-m-nitrodiphenyl-α-γ-diacipiperazin,



20 g m-Nitrophenylglycin werden ca. 5 Stunden lang auf 160°—170° erhitzt, bis sich auf der anfangs leichtflüssigen Schmelze eine feste Kruste bildet, die durch die entweichenden Gasblasen stellenweise aufgebläht wird. Nach dem Erkalten wird die Schmelze fein zerrieben und zur Entfernung des unveränderten Glycins mit sodahaltigem Wasser gewaschen. Die beste Ausbeute erzielt man, wenn beim Auswaschen noch 5—6 g Glycin in Lösung gehen. Der Rückstand wird mit Eisessig extrahiert, wobei sowohl das gebildete Piperazin als auch sehr viel teerige Nebenprodukte in Lösung gehen. Um das Piperazin von diesen zu trennen, nimmt man zur Extraktion eine überschüssige Menge Eisessig; dann fällt beim Erkalten nur der Teer aus, während man das Piperazin erst durch Verdünnnen der filtrierten Lösung mit Wasser erhält. Um es möglichst rein zu bekommen, muß man die Operation mit immer weniger Eisessig einigemal vornehmen, sonst sind die beim Umkristallisieren zuerst fallenden Teile dunkelbraun gefärbt.

Zum Schluß erhält man beim Umkristallisieren aus 80 prozentiger Essigsäure das Piperazin in Form eines gelben, auch unter dem Mikroskop nicht durchsichtig erscheinenden Pulvers. Es ist im Gegensatz zum nichtnitrierten Diphenyl-α-γ-diacipiperazin in Äther etwas löslich, auch in 96 prozentigem Alkohol, besser in absolutem Alkohol, aber nicht in Petroläther. Das beste Lösungsmittel ist Eisessig, selbst 70—80 prozentige Essigsäure genügt schon vollkommen, sogar 50 prozentige löst noch ziemliche Mengen. Auch in kalter konzentrierter Schwefelsäure löst es sich ohne Veränderung und fällt beim Verdünnen wieder aus. Mit alkoholischer Kalilauge wird das Piperazin zu m-Nitrophenylglycin verseift. Die bei 105°, dann im Vakuumexsikkator über Calciumoxyd getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2163 g Substanz gaben 0,4250 g Kohlensäure und 0,0798 g Wasser.

II. 0,1724 g Substanz gaben bei 21° und 753 mm Barometerstand 23,6 ccm Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6N_4$:	Gefunden: I.	II.
C	53,60	53,58	— %
H	3,94	4,12	— „
N	15,66	—	15,50 „.

Der Schmelzpunkt des Piperazins liegt bei 157° (korrigiert), indes sintert die Substanz schon bei 143°.

Zu demselben Piperazin kommt man, wenn man das Chloracet-m-nitranilid einige Zeit auf ca. 170° erhitzt. Die anfangs helle Schmelze wird bald gelb, dunkelbraun, schließlich schwarz, wobei fortwährend Chlorwasserstoffgases entweicht. Nach 4—5 Stunden ist das Ganze zu einem festen, kohligem Kuchen erstarrt. Aus diesem extrahiert man das unveränderte Chloracet-m-nitranilid mit Äther und behandelt den Rückstand mit Eisessig. Die Reinigung ist noch schwieriger als bei dem aus m-Nitrophenylglycin hergestellten Piperazin, sie läßt sich aber nach derselben Methode durchführen. Man löst in heißem Eisessig, filtriert von den beim Erkalten sich abscheidenden teerigen Substanzen ab und fällt durch Verdünnen mit Wasser; nach dem Absaugen und Trocknen wäscht man den Niederschlag mit Äther. Nachdem man diese Operation 5—6 mal wiederholt hat, bekommt man endlich ein reines Produkt; doch ist die Ausbeute nur ca. 10 % Piperazin. Der Rest ist entweder noch unverändertes Ausgangsmaterial, oder aber eine verkohlte oder verharzte Masse.

Behandelt man Chloracet-m-nitranilid in absolut-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd, so wirkt diese verseifend, indem sich m-Nitranilin bildet. Soda wirkt ebenso, nur langsamer; Natriumacetat reagiert kaum merklich. Ist Wasser vorhanden, so wirkt es nach längerer Zeit auch teilweise verseifend, in geringerer Menge wird Chlor durch Hydroxyl ersetzt, denn es bildet sich eine in Säure und Lauge unlösliche Substanz, die chlorfrei ist und bei der Analyse folgende Resultate ergab:

0,1518 g Substanz, im Vakuumexsikkator getrocknet, gaben 0,2931 g Kohlensäure und 0,0558 g Wasser.

	Berechnet für $C_8H_8O_4N_2$:	Gefunden:
C	48,98	49,08 %
H	4,10	4,11 „.

Es ist daher höchst wahrscheinlich das m-Nitranilid der Glykolsäure

$$m\text{-}C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NHCOCH_2OH\end{cases},$$

entstanden. Allerdings bildet sich so wenig von dieser Substanz, daß ich sie nicht umkristallisieren und näher identifizieren konnte.

Die Reaktion von Chloracetylchlorid mit in Benzol aufgeschlämmtem m-Nitrophenylglycin ist kaum merklich.

Wenn man das Gemenge am Wasserbade zum Sieden erhitzt, entweicht ein langsamer, regelmäßiger Chlorwasserstoffgas-Strom. Wenn dieser aufhört, bildet das Ganze eine dunkelbraune, schmierige Masse, die durch Lösen in Natronlauge, nachherigen Zusatz von Säure und Aufnehmen in Äther gereinigt werden kann und die aus der ätherischen Lösung mit Petroläther in Form orangeroter Tröpfchen gefällt wird.

Die Analyse dieser bei 100°, dann im Vakuumexsikkator getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1797 g Substanz gaben 0,3048 g Kohlensäure und 0,0583 g Wasser.

	Berechnet für C_8H_8ON:	$C_{10}H_9O_5N_2Cl$:	Gefunden:
C	48,98	44,08	46,27 %
H	4,10	3,33	3,63 „.

Daher enthält diese Substanz noch immer erhebliche Mengen unverändertes m-Nitrophenylglycin, neben Chloracetyl-m-Nitrophenylglycin.

Die zwei Substanzen sind weder durch Umkristallisieren, noch durch fraktioniertes Fällen aus der ätherischen Lösung mit Petroläther oder aus der wäßrig-alkalischen Lösung durch Säure voneinander zu trennen. Dieses Gemenge von m-Nitrophenylglycin mit Chloracetyl-m-nitrophenylglycin gab in Benzol gelöst, mit einer überschüssigen Menge m-Nitranilin gekocht, geringe Mengen Di-m-nitrodiphenyl-α-γ-diacipiperazin.

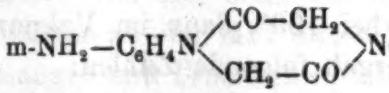
Der Versuch, das Chloracetyl-m-nitrophenylglycin durch

Anwendung eines großen Chloracetylchlorid-Überschusses rein herzustellen, gelang auch nicht, denn die Chlorwasserstoff-Entwicklung hörte auf, trotzdem noch Chloracetylchlorid und unverändertes m-Nitrophenylglycin in Lösung waren.

Ich versuchte auch zu der Lösung des m-Nitrophenylglycins Natriumacetat zuzusetzen und dann das Chloracetylchlorid zufließen zu lassen. Aber auch dies führte zu keinem positiven Resultate, denn beim Zusatze des Natriumacetats bildet sich sofort das in Benzol unlösliche Natriumsalz des m-Nitrophenylglycins, das sich flockig ausscheidet und beim Zusatz von Chloracetylchlorid sich sofort zusammenballt, so daß das übrige Chloracetylchlorid trotz Kochen und Schütteln nicht einwirken konnte.

Die beste Methode zur Herstellung des Di-m-nitrodiphenyl-α-γ-diacipiperazins ist daher noch die von **Meyer** für das nichtnitrierte Produkt angegebene, durch einfaches Schmelzen des Glycins für sich, wobei eine Ausbeute von ca. 20 Proz. erhalten wird.

Dimetaamidodiphenyl-α-γ-diacipiperazin,



10 g des Di-m-Nitropiperazins werden in 50 g konzentrierter Salzsäure aufgeschlämmt und langsam 15 g Zinnspäne zugefügt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst, die Temperatur soll aber nicht zu hoch steigen, sonst scheidet sich, wenn die Lösung sich nur etwas abkühlt, das in heißer konzentrierter Salzsäure viel leichter als in kalter lösliche, in einer Nitrogruppe reduzierte Piperazin auf den Zinnspänen aus und verhindert deren weitere Reduktionswirkung. Wenn schon beinahe alles Zinn gelöst ist, erwärmt man daher noch einige Stunden lang am Wasserbade. Hernach verdünnt man mit Wasser und leitet zum Fällen des Zinns Schwefelwasserstoff ein. Die vom Zinnsulfid abfiltrierte, klare, farblose Flüssigkeit wird in einem Kolben im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom bis auf ca. 20 ccm verkocht. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Diamin in Form farbloser linsenförmiger bis rhomboëdrischer, schwach doppelbrechender rhombischer Kriställchen

aus. Die Auslöschungsrichtung scheint einer Seite des Rhomboids parallel zu gehen.

Einen weiteren Anteil erhält man, wenn man in die Mutterlauge noch unter Kühlen trockenes Chlorwasserstoffgas einleitet. Beim Verkochen wird die Lösung trotz jeder Vorsicht schwach gelb bis orange gefärbt, ebenso auch die ausgeschiedenen Kristalle. Beim einfachen Eindampfen ist der Rückstand orange bis rot. Aus der zum Schlusse verbleibenden Mutterlauge kann man durch Übersättigen mit Lauge das freie Diamin abscheiden und in Äther aufnehmen. Frisch abgeschieden ist das Diamin farblos, färbt sich aber an Luft und Licht nach wenigen Augenblicken gelb, grün bis schwarz.

Die Analyse des bei 105°, dann im Vakuumexsikkator getrockneten salzsauren Diamins ergab folgende Zahlen:

I. 0,1929 g Substanz gaben 0,3340 g Kohlensäure und 0,0935 g Wasser.

II. 0,1881 g Substanz gaben bei 23° und 756 mm Barometerstand 26,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_2N_4Cl_2$:	Gefunden: I.	II.
C	52,01	47,23	— %
H	4,91	5,42	— „
N	15,19	—	16,29 „.

Daher enthält es noch ca. 9—10 % Salmiak, dessen Vorhandensein auch durch den beim Zusatz von Kalilauge auftretenden Ammoniakgeruch bewiesen wird.

Durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz bzw. Salicylsäure entsteht daraus ein orangeroter bzw. gelber Farbstoff, der sehr gut auf Wolle zieht. Seine Verwandtschaft zur Baumwollfaser ist aber, trotzdem er sich von einem Diamin ableitet, sehr gering. — Der Disdiazokörper kuppelt mit einem Komponenten sofort, mit dem anderen erst nach einiger Zeit und beim Erwärmen.

Chloracetparanitranilid,

$$p\text{-}C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ NHCOCH_2Cl\end{cases}.$$

Die Verarbeitung des p-Nitranilins geschah im wesentlichen wie die des m-Nitranilins.

30 g fein gepulvertes p-Nitranilin werden in Benzol oder absolutem Äther aufgeschlämmt und unter Kühlen und Rühren eine Lösung von 5 g Chloracetylchlorid in Benzol zutropfen gelassen. Es muß immer ein Überschuß an p-Nitranilin vorhanden sein; sollte der Geruch nach Chloracetylchlorid im Reaktionsgemisch nur etwas länger wahrnehmbar sein, so muß man noch weitere Mengen p-Nitranilin zusetzen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wäscht man das überschüssige p-Nitranilin mit salpetersäurehaltigem Wasser aus. Zum Schlusse rühr man mit verdünnter Sodalösung an, um das schwerlösliche salzsaure p-Nitranilin in freies p-Nitranilin überzuführen und wäscht dann mit Salpetersäure leicht alles p-Nitranilin aus.

Zum Reinigen ist wieder 5 prozentiger Alkohol oder Wasser am besten. Schließlich kristallisiert man aus Alkohol um. Das frisch umkristallisierte Produkt ist beinahe rein weiß, färbt sich aber sehr bald am Lichte bräunlich. Es kristallisiert in Form rechteckiger, ziemlich stark doppelbrechender Plättchen. Die längere Kante ist in der Richtung des kleineren Brechungsexponenten. Senkrecht auf die Plättchenebene steht entweder die stumpfe Bisectrix oder die optische Normale.

Das Chloracet-p-nitranilid schmilzt bei 152° (korrigiert), nachdem es schon bei 124° zu sintern beginnt.

Die bei 105°, dann im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

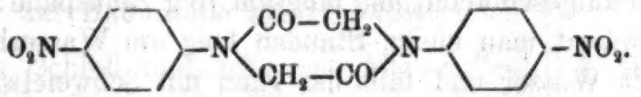
I. 0,1736 g Substanz gaben 0,2777 g Kohlensäure und 0,0520 g Wasser.

II. 0,1347 g Substanz gaben 0,0905 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_8H_7O_3N_2Cl$:	Gefunden: I.	II.
C	44,74	44,63	— %
H	3,29	3,35	— „
Cl	16,52	—	16,99 „.

Das Chlor ist ebenso wie im m-Produkt viel fester gebunden als in der Chloressigsäure. Versuche, das Chlor mit Kalilauge, kohlensaurem Natrium, Natriumacetat zu entfernen, ergaben meist eine vollständige Verseifung zu p-Nitranilin, Glykolsäure und Salzsäure. Nur in sehr geringer Menge wurde Chlor durch Hydroxyl ersetzt.

Diparanitrodiphenyl-α-γ-diacipiperazin,



30 g Chloracet-p-nitranilid werden für sich 3—4 Stunden lang auf 170° erhitzt. Die Schmelze bräunt sich bald, wird dann zähflüssig, später ganz fest, aber trotzdem dauert die Chlorwasserstoffgas-Entwicklung immer noch fort.

Nach dem Erkalten wird die fein gepulverte Schmelze mit Äther extrahiert, um das unveränderte Chloracet-p-nitranilid zu entfernen. Der Rückstand wird mit Eisessig ausgekocht, wobei er zusammenbackt, so daß er, einigemal getrocknet, zerrieben und frisch ausgekocht werden muß. Durch Verdünnen fällt aus der Lösung ein brauner, schmieriger Kuchen, der sich aber dann leicht in weniger Eisessig löst, so daß beim Erkalten ein großer Teil der teerigen Substanzen ausfällt. Die filtrierte Lösung wird zum Fällen verdünnt und die Operation mehreremal mit immer weniger Eisessig wiederholt. Zum Schlusse fallen beim Verdünnen gelbe Flocken aus, die sich auch beim Trocknen nicht verfärben. Dann kann man nochmals aus 80 prozentiger Essigsäure umkristallisieren und erhält so eine Ausbeute von ca. 3 g in Form eines gelben undurchsichtigen Pulvers, das bei 147° (korrigiert) schmilzt.

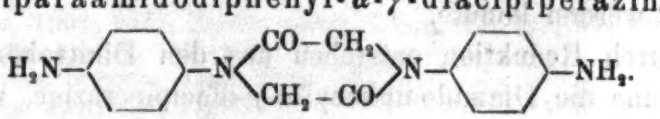
Die bei 100°, dann im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1594 g Substanz gaben 0,3133 g Kohlensäure und 0,0574 g Wasser.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6N_4$:	Gefunden:
C	53,60	53,59 %
H	3,94	4,03 „.

Der Körper ist sehr wenig, aber doch spurenweise löslich in Äther, etwas mehr in Alkohol löslich, sehr gut in Eisessig. Zum Umkristallisieren verwendet man am besten eine 80prozentige Essigsäure. Er ist widerstandsfähig gegen Säuren und kalte Lauge. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, gibt er p-Nitrophenylglycin.

Diparaamidodiphenyl-α-γ-diacipiperazin.



10 g Di-p-nitropiperazin werden in 50 g konzentrierter Salzsäure aufgeschlämmt und langsam 15 g Zinnspäne zugesetzt. Dann erwärmt man einige Stunden lang am Wasserbade, verdünnt mit Wasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Die filtrierte, klare, farblose Lösung wird im Wasserstoffstrom eingekocht und durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die konzentrierte Lösung das salzsaure Diamin in Form farbloser, ziemlich stark doppelbrechender, meist rundlicher Kristalle gefällt, deren optische Eigenschaften nicht zu bestimmen waren. Zum Umkristallisieren eignet sich eine konzentriert-salzsaure Lösung am besten, doch sind geringe Mengen Salmiak und etwas zinnhaltige Asche kaum zu entfernen. Mit Kalilauge läßt sich daraus das freie Diamin abscheiden, das sich farblos in Äther löst, aber sich sehr rasch dunkel färbt.

Durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz bzw. Salicylsäure entstehen daraus Farbstoffe, die Wolle schmutzig braungelb, Baumwolle aber äußerst schwach anfärben.

In Kürze zusammengefaßt ergaben sich daher aus der vorliegenden Untersuchung folgende Resultate:

Chloressigsäure wirkt auf m-Nitranilin bei Zusatz eines säurebindenden Mittels unter Bildung von m-Nitrophenylglycin ein.

Der Äthylester reagiert auch schon für sich mit m-Nitranilin erwärmt unter Bildung des m-Nitrophenylglycinäthylesters.

m-Nitrophenylglycin gibt, über den Schmelzpunkt erhitzt, das Di-m-nitrodiphenyl-α-γ-diacipiperazin. Dasselbe erhält man auch beim Erhitzen von Chloracet-m-nitranilid für sich unter Freiwerden von Salzsäure.

Behandelt man letzteres in Lösung mit Kalilauge oder einem anderen säurebindenden Mittel, so bekommt man keine Kondensation.

Das entsprechende Chloracet-p-nitranilin lieferte ebenfalls beim Erhitzen ein Piperazin, das aber aus dem p-Nitrophenylglycin wegen dessen zu hohen Schmelzpunktes nicht hergestellt werden konnte.

Durch Reduktion entstehen aus den Dinitrokörpern der Piperazine die Diamidodiphenyl-α-γ-diacipiperazine, welche di-

azotiert und gekuppelt Farbstoffe geben, die auf Wolle sehr gut, aber auf Baumwolle kaum ziehen.

Zum Schluß muß ich noch Herrn Prof. Dr. W. Suida für die Überlassung des Themas und für seine Ratschläge bei der Überwindung der Schwierigkeiten, ferner Herrn Dr. K. Hlawatsch für die Ausführung der optisch-kristallographischen Untersuchungen auch an dieser Stelle auf das herzlichste danken.

Über die Einwirkung von Alkohol auf Zirkonsulfat;

von

Otto Hauser.

Vor einiger Zeit habe ich an anderer Stelle[1]) mehrere Versuchsreihen beschrieben, die dazu bestimmt waren, die sehr komplizierten Verhältnisse in wäßrigen Lösungen von Zirkonsulfat einigermaßen aufzuklären. Ich konnte dabei zeigen, daß Wasser je nach Temperatur und relativer Menge sehr verschieden auf Zirkonsulfatanhydrid einwirkt, und daß man unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen entweder neutrales Zirkonsulfattetrahydrat oder eines der beiden basischen Salze $4ZrO_2 3SO_3 14H_2O$, $2ZrO_2 3SO_3 5H_2O$, oder aber Zirkonhydroxydhydrogel als Bodenkörper wäßriger Zirkonsulfatlösungen rein darstellen kann. Während nun gewöhnlich die hydrolytische Dissoziation der Metallsalzlösungen durch Alkoholzusatz herabgesetzt wird, wie z. B. bei Ferri- oder Wismutchloridlösungen, schien es nach den Angaben der Literatur, als ob Zirkonsulfat im Gegenteil durch wäßrigen Alkohol stärker zersetzt würde als durch reines Wasser.

Schon Berzelius[2]) machte nämlich die Bemerkung, daß frisch bereitete Lösungen von Zirkonsulfat auf Zusatz von Alkohol sofort eine Abscheidung geben, die einen geringeren relativen Gehalt an Schwefelsäure besitzt, als das durch Abrauchen von Zirkonerde mit Schwefelsäure erhaltene neutrale Sulfat. In der Folge wurden diese Angaben von Paykull[3]) und in dieser Zeitschrift von Endemann[4]) nachgeprüft. Ich möchte hier sofort bemerken, daß diese Autoren keine Angaben darüber machen, in welcher Weise die Lösungen hergestellt waren, ob aus Sulfatanhydrid, oder Hydrat, und ob die Fällung in der Kälte oder Wärme geschah. Nach meinen Resultaten mußten

---

[1]) Ber. 1904, 2024; Ztschr. anorg. Chem. 45, 185; 54, 196.
[2]) Pogg. Ann. 4, 117 (1825).
[3]) Öfvers. Svenska Akad. Förh 1870.
[4]) Dies. Journ. [2] 11, 219.

aber gerade diese Umstände von entscheidendem Einfluß auf die Zusammensetzung des Niederschlags sein, und man kann denn auch, wenn man sie berücksichtigt, leicht beweisen, daß dieses primär durch Alkohol entstehende basische Zirkonsulfat, dem Endemann die Formel $7\,ZrO_2\,6\,SO_3$ (wasserfrei berechnet) gegeben hat, sicher kein chemisches Individuum ist, oder auch nur eine wohldefinierte Zusammensetzung hat.

Zunächst fällt eine Differenz in den Angaben von Berzelius und Endemann auf. Ersterer findet für den Niederschlag die Zusammensetzung $3\,ZrO_2\,2\,SO_3$, wasserfrei berechnet. Daß er in Wirklichkeit große Mengen Wasser enthält, war Berzelius natürlich bekannt. Letzterer, wie schon bemerkt, $7\,ZrO_2\,6\,SO_3$. Diese Differenz erklärt sich jedoch leicht aus der verschiedenartigen Behandlung der Niederschläge. Berzelius wusch das mit Alkohol gefällte Präparat mit Wasser bis zum Verschwinden der sauern Reaktion des Ablaufenden aus, Endemann analysierte offenbar einen nur mit Alkohol gewaschenen Niederschlag.

In erster Linie kommt es mir darauf an, zu zeigen, daß die primär durch Alkohol erhaltenen Niederschläge keine konstante Zusammensetzung besitzen, sondern ein je nach Versuchstemperatur und Konzentration der gefällten Zirkonsulfatlösung variierendes Verhältnis von ZrO_2:SO_3 aufweisen. Es geht das aus den nachstehend aufgeführten drei Versuchen zur Evidenz hervor.

Versuch 1. 5 g neutrales Sulfatanhydrid werden in 50 g Wasser gelöst und kalt mit Alkohol versetzt. Zusatz bis zu 50 ccm Alkohol bewirkte keine Veränderung. Bei 60—70 ccm begann sich die Flüssigkeit leicht zu trüben. Die Gesamtmenge des schließlich zugesetzten Alkohols betrug 500 ccm. Eine eigentliche Fällung entsteht dadurch nicht sofort, sondern die milchige Flüssigkeit setzt nur sehr langsam ab und war auch nach dreiwöchentlichem Stehen nicht völlig klar geworden. Der Niederschlag ist völlig amorph und verliert diese Eigenschaft auch bei sehr langer Berührung mit der Mutterlauge nicht. Der Bodenkörper wurde nun abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und 10 Tage lang über P_2O_5 getrocknet. Die Analyse ergab für seine Zusammensetzung:

ZrO_2 53,91 %
SO_3 28,7 „ mit einem Molekularverhältnis $\frac{ZrO_2}{SO_3} = 1{,}227.$
H_2O 17,39 „

Für die Formel $6\,ZrO_2\,5\,SO_3\,13{,}5\,H_2O$ würden sich berechnen:

ZrO_2 53,5, SO_3 28,9, H_2O 17,6 %.

Versuch 2. 5 g $Zr(SO_4)_2$ wurden bei 60° in 10 g Wasser gelöst, mit 100 ccm absoluten Alkohols gefällt und das ganze während 30 Min. bei 60° digeriert. Auch dieser Niederschlag zeigt keine Spur von Kristallisation. Er ist aber im Gegensatz

zu den Bodenkörpern der beiden vorhergehenden Versuche grobkörnig und läßt sich leicht filtrieren. Mit Alkohol gewaschen und kurze Zeit über H_2SO_4 getrocknet, besitzt er die Zusammensetzung $8ZrO_2 7SO_3 23H_2O$.

	Ber.	Gef.	
ZrO_2	50,35	49,95 %	
SO_3	28,6	28,7 „	mit einem Molekularverhältnis $\frac{ZrO_2}{SO_3} = 1{,}137$.
H_2O	21,05	21,15 „	

Versuch 3. 12 g Zirkonsulfatanhydrid, unter leichtem Erwärmen in 20 g Wasser gelöst, wurden sofort nach dem Auflösen mit 200 ccm absoluten Alkohol gefällt und filtriert und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion des Filtrats ausgewaschen. Auch hier war der Niederschlag völlig amorph. Lufttrocken entspricht er in seiner Zusammensetzung der Formel $10ZrO_2 9SO_3 33H_2O$.

	Ber.	Gef.	
ZrO_2	48,04	47,7 %	
SO_3	28,3	28,1 „	mit einem Molekularverhältnis $\frac{ZrO_2}{SO_3} = 1{,}108$.
H_2O	23,3	23,1 „	

Diese sämtlichen Niederschläge enthielten übrigens noch sehr geringe Mengen Alkohol, der sich auch durch energisches Trocknen nicht vollständig entfernen ließ, wie das schon Endemann bemerkt hatte. Der Alkoholgehalt ist in obigen Analysen als Wasser mitberechnet. Man kann das ohne Bedenken tun, da er sicher nicht konstitutionell ist. Der große Unterschied im Wassergehalt der drei obigen Präparate erklärt sich durch die verschiedenen Trocknungsweisen.

Endemann hat für sein Präparat eine Zusammensetzung von $7ZrO_2 6SO_3$ wasserfrei berechnet gefunden, was einem Molekularverhältnis von 1,166 entspricht. Nimmt man dieses Resultat mit den meinigen zusammen, so kann man folgern, daß die primär durch Alkoholfällung erhaltenen Niederschläge je nach Konzentration der angewandten Zirkonsulfatlösung und Versuchstemperatur Molekularverhältnisse von $ZrO_2 : SO_3 = 1{,}222$ bis 1,108 besitzen können, daß dieselben mithin keine chemischen Individuen darstellen, sondern Kolloidverbindungen sind, womit auch ihr sonstiges Verhalten in chemischer und physikalischer Beziehung durchaus in Einklang steht.

Diese Auffassung wird auch des weiteren bestätigt durch die nachstehenden Bemerkungen. Die mit Alkohol primär erhaltenen Niederschläge sind, wenn sie nicht aus allzu verdünnnten Lösungen gefällt worden sind, in wenig Wasser leicht löslich. Ein spezieller Versuch wurde mit dem Bodenkörper des Versuchs 3 durchgeführt.

Versuch 4. 6 g des getrockneten Präparates wurden mit ca. 20 ccm Wasser übergossen. In der Kälte lösten sie sich zu einer sehr trüben Flüssigkeit, die aber nach kurzem Erhitzen vollständig klar wird. Aus dieser Lösung scheidet sich die

Substanz beim Eindampfen völlig amorph wieder aus, sowohl wenn diese Operation auf dem Wasserbade, als auch wenn sie über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird. Die Zusammensetzung des so erhaltenen Produktes ist nahezu dieselbe wie die der ursprünglichen Substanz. Es wurden gefunden:

ZrO_2	52,5 %	für ein über H_2SO_4 vollständig
SO_3	30,6 „	getrocknetes Präparat.
H_2O	16,9 „	

Das Molekularverhältnis ist hier $ZrO_2 : SO_3 = 1{,}115$ statt 1,12 bei Versuch 3; die Differenz im Wassergehalt ist natürlich auf Rechnung der verschiedenen Trocknungsweise zu setzen. Das durch Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltene Produkt war alkoholfrei. Beim Eindampfen der Lösungen dieser Substanzen tritt übrigens nicht eine feste Phase gegenüber einer Lösung auf, sondern diese letztere wird immer dickflüssiger, bis sie schließlich in kontinuierlichem Übergang zu einem rissigen, harzartigen Körper erstarrt. Das ändert sich auch bei wiederholtem Eindampfen nicht und ist wohl der sicherste Beweis dafür, daß keine chemischen Individuen vorliegen, sondern lediglich Kolloidverbindungen von ZrO_2-Hydrogel mit H_2SO_4 oder wahrscheinlicher eines kolloidalen, basischen Salzes mit H_2SO_4, und die, wenn sie mit Alkohol gefällt sind, solchen durch Absorption festhalten.

Es muß hier bemerkt werden, daß auch Berzelius den primär durch Alkoholfällung entstehenden Niederschlag nicht für einheitlich gehalten hat, im Gegensatz zu Endemann und den späteren Autoren. Er nahm vielmehr an, dieser sei ein Gemisch von neutralem Zirkonsulfat und einem basischen Salz der Zusammensetzung $3ZrO_2\,2SO_3\,x\,H_2O$, welch letzteres man als in Wasser unlösliche Substanz durch einfaches Auswaschen von ersterem trennen und in reinem Zustand isolieren könne. Diese Auffassung kann nun nicht bestätigt werden. Neutrales Zirkonsulfatetrahydrat in festem Zustande würde sich sehr leicht durch seine optischen Eigenschaften nachweisen lassen. Wie wir gesehen haben, ist das nicht der Fall. Auch widerspricht der Annahme eines bereits in den alkoholischen Fällungen existierenden unlöslichen basischen Salzes die glatte Löslichkeit in heißem Wasser, die sowohl Bezelius wie den späteren entgangen ist. Verdünnt man jedoch diese Lösung mit viel Wasser, so erhält man einen unlöslichen Niederschlag, dem ungefähr die von Berzelius angegebene Zusammensetzung zukommt.

Versuch 5. Ca. 10 g des Bodenkörpers von Versuch 3 wurden mit ca. 30 ccm kochenden Wassers gelöst und nach dem Erkalten mit dem 20 fachen Volumen Wasser versetzt. Es bildete sich sofort ein flockiger, weißer Niederschlag, der sich unter dem Polarisationsmikroskop als völlig amorph erwies. Abfiltriert und bis zum völligen Verschwinden der sauren

Reaktion ausgewaschen, entsprach er nach dem Trocknen an der Luft der ungefähren Zusammensetzung $3ZrO_2 2SO_3 8^1/_2 H_2O$.

	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.		Ber.	Gef.
ZrO_2	54,0	54,8,	SO_3	23,7	23,2,	H_2O	22,3	22,0 %

Eine Probe des Bodenkörpers von Versuch 3 wurde nach Berzelius auf dem Filter so lange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende nicht mehr sauer reagierte, ohne daß die primär entstandene Fällung erst aufgelöst worden war. Dieses Auswaschen dauert sehr lange. Die Analyse des lufttrocknen Körpers ergab:

ZrO_2 55,0 %, SO_3 23,05 %, H_2O 21,95 %.

Das Molekularverhältnis $ZrO_2 : SO_3$ bei diesen beiden, wie man sieht, identischen Körpern ist 1,51 und 1,54 : 1, während sich aus den von Berzelius angegebenen analytischen Daten berechnet 1,49 : 1. Der nach diesen Methoden dargestellte Körper besitzt mithin die feste Zusammensetzung $3ZrO_2 . 2SO_3 8^1/_2 H_2O$[1]) und man kann ihn als chemisches Individuum ansehen mit demselben Recht oder Unrecht wie andere amorphe Körper mit konstanter Zusammensetzung, z. B. Berliner Blau u. a. Dagegen ist die Verbindung Endemanns aus der Literatur zu streichen.

Charlottenburg, Anorg. Lab. Techn. Hochsch.

2,4(3,5)-Dioxytritansäurelacton und (m)-Oxytritansäurelacton;

von

Hans von Liebig.

Bei der Vereinigung von Benzil mit Resorcin entstehen zwei Dioxytritansäurelactone, in denen nach der allgemeinen Regel die Hydroxylgruppen in o,p- und o,o-Stellung stehen sollten. Das in größerer Ausbeute entstehende Lacton vom Schmelzp. 168°, das von Fries und Kohlhaas[2]) auch durch Vereinigung von Benzilsäure mit Resorcin erhalten worden ist, weicht in einer Reihe von Punkten stark von den Eigenschaften der bekannten Tritansäuren ab; diese Abweichungen[3]), sowie die gleichzeitige Entstehung zweier farbiger Substanzen in der Benzilresorcinschmelze, von denen der einen[4]) die o,o-, der anderen die o,p-Stellung der Hydroxyle zugeschrieben werden muß, veranlaßten mich, in dem genannten Lacton die Hydroxyle in 3,5, also in der Metastellung anzunehmen. Ein direkter Beweis dafür ließ sich nicht erbringen, weil der Körper Spal-

[1]) Der Wassergehalt ist, als bei einer amorphen Substanz vollkommen von der Trocknungsweise abhängig. —

[2]) J. Kohlhaas, Untersuchungen über das 2-Oxybenzo-5-diphenyldihydrofuranon. Dissertation. Marburg 1905.

[3]) Dies. Journ. [2] 72, 112 (1905). [4]) Das. 74, 375 (1906).

tungsreaktionen, soweit sie nicht zu völliger Zerstörung führen, hartnäckigen Widerstand entgegengesetzt; anderseits stellten sich auch einem indirekten Beweis durch Überführung in das Dioxytritan und Aufbau desselben nach der Grignardschen Reaktion Schwierigkeiten in den Weg. Mehr Aussicht auf eine Lösung der Frage bot sich, wenn es gelang, das dem Dioxytritansäurelacton entsprechende Monooxytritansäurelacton zu gewinnen, da die Monooxyderivate einerseits leichter zu den entsprechenden Tritanen aufzubauen sind, andrerseits die Grignardsche Methode für den Aufbau schon wegen der einfacheren Ausgangsmaterialien hier mehr Erfolg versprach. In der Tat ergab die Vereinigung von Benzil mit Phenol ein in seinen Eigenschaften dem Dioxytritansäurelacton ganz entsprechendes Monooxytritansäurelacton, das ich gemeinsam mit Herrn P. Keim in das dazu gehörige Oxytritan überführte. Die vorläufige Mitteilung darüber[1]) war bereits gedruckt, als ich, durch Zufälligkeiten sehr verspätet, die Arbeit A. v. Baeyers über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols in die Hände bekam, in der die zweite Aufgabe, der Aufbau des Oxytritans mit Hilfe der Grignardschen Methode, bereits gelöst war. A. v. Baeyer und Diehl[2]) haben aus Salicylsäuremethyläther und Brombenzol Oxytritanol dargestellt, das durch Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub ein mit unserem m-Oxytritan identischen Körper liefert. Da bei dem A. v. Baeyerschen Oxytritan die o-Stellung durch die Synthese erwiesen ist, ist meine Annahme der Metastellung irrig; in Übereinstimmung mit dem Oxytritansäurelacton ist dann auch der von mir als 3,5-Dioxytritansäurelacton bezeichnete Körper als o,p- oder 2,4-Verbindung aufzufassen; das von mir 2,4-Dioxytritansäurelacton[3]) genannte Lacton dürfte dann das 2,6-Dioxytritansäurelacton sein.

Das von mir und P. Keim erhaltene o-Oxytritan zeigte denselben Schmelzpunkt wie das von v. Bayersche; aus Alkohol erhielten wir es in Büscheln von hexagonalen Blättchen, v. Baeyer in feinen Nädelchen; da wir mit sehr kleinen Mengen arbeiteten, ist es wohl nur das langsamere Auskristallisieren aus mehr Lösungsmittel, das den Unterschied verursacht. Den Schmelzpunkt des Methoxytritans (Anisyldiphenylmethan von Baeyer) fanden wir um 2 Grad höher (116° statt 114°) den des Methoxytritanols (o-Anisyldiphenylcarbinol v. Baeyer) um 5° höher (134° statt 128°—129°). Eine Abspaltung des Methyls durch Eisessig und Schwefelsäure gelingt, wie von v. Baeyer angibt und wie wir bestätigen können, nicht; sie läßt sich aber mit Eisessig und Jodwasserstoff ausführen (25 g Jodwasserstoff 1,7, 50 g Eisessig; 1—$1^1/_2$ Stunden kochen).

[1]) Dies. Journ. [2] 76, 275 (1907).
[2]) Ann. Chem. 354, 167 (1907). [3]) Dies. Journ. [2] 72, 146 (1905).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

76. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen;

von

Theodor Curtius.

V. Abhandlung.[1])

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin;

von

Max Mayer.[2])

Herr Geheimrat Curtius veranlaßte mich Pfingsten 1901, die Untersuchungen über das von ihm und Dedichen[3]) und gleichzeitig auch von Purgotti[4]) dargestellte 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin fortzusetzen, um womöglich durch Reduktion mit Hydrazinhydrat zu einem Amidonitro- bezw. zum 1,2,4-Diamidophenylhydrazin zu gelangen.

1,2,4-Dinitrophenylhydrazin ist nach den Beobachtungen von Curtius und Dedichen ein schön kristallisierter Körper von großer Beständigkeit. Er bildet mit Mineralsäuren Salze und verhält sich auch im übrigen, wie die anderen Hydrazine. Die basischen Eigenschaften sind jedoch infolge der Anwesenheit zweier Nitrogruppen derartig abgeschwächt, daß das Dinitrophenylhydrazin nur mit sehr starken Säuren, wie Salzsäure und Salpetersäure, noch Salze zu bilden vermag. Letztere zerfallen schon bei Einwirkung von kaltem Wasser wieder in

[1]) I. und II. Abhandlung siehe Seite 233—263; III. und IV. Abhandlung siehe Seite 281—330.

[2]) Max Mayer, Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin. Inaug.-Dissert. Heidelberg, 1902. Druck von J. Hörning.

[3]) Dies. Journ. [2] **50**, 258 (1894).

[4]) Gazz. chim. **24**, I, 554 (1894).

ihre Komponenten. In seinem sonstigen Verhalten schließt sich das 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin an die Alkylhydrazine an. Mit Aldehyden und Ketonen bildet es wohl charakterisierte Verbindungen. Auch Purgotti[1]) hat bereits eine Reihe von Derivaten des 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazins beschrieben. Phenylsenföl wirkt auf 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin ähnlich wie auf Phenylhydrazin[2]) oder Äthylhydrazin[3]) unter Bildung eines schön kristallisierten Körpers, des 1, 2, 4-Dinitrophenylthiophenylsemicarbazids,

$$C_6H_3(NO_2)_2NHNH.CSNHC_6H_5.$$

Im Hydrazinrest des 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazins läßt sich mit der größten Leichtigkeit ein Wasserstoffatom bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Anhydriden durch einen Säurerest ersetzen. Selbst bei großem Überschuß des Reagens tritt nur ein Acyl ein im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Verhalten der Alkylhydrazine, welche spontan zwei Wasserstoffatome gegen Säureradikale austauschen. Nehmen wir an, daß die Reaktion analog der Einwirkung von Säureanhydriden auf Phenylhydrazin verläuft, so tritt, wie E. Fischer[4]) gezeigt hat, der Säurerest in die Amidogruppe des Hydrazins.

So bildet Benzoylchlorid mit 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin einen schönen, orangegefärbten, gut kristallisierten Körper, das Monobenzoyl-1, 2, 4-dinitrophenylhydrazin,

$$C_6H_3(NO_2)_2NHNH.COC_6H_5.$$

Pikrylchlorid gibt gelbes 1, 2, 4-Dinitrophenylpikrylhydrazin,

$$C_6H_3(NO_2)_2NHNH.C_6H_2(NO_2)_3.$$

Merkwürdig ist das Verhalten von Eisessig und selbst von Essigsäure, die stark mit Wasser verdünnt ist, auf 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin. Es bildet sich glatt beim Erwärmen das in prächtig gelben, seidenglänzenden Prismen kristallisierende 1, 2, 4-Dinitrophenylmonoacetylhydrazin,

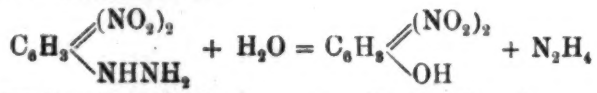
$$C_6H_3(NO_2)_2NHNH.COCH_3.$$

Bei anderen Hydrazinbasen ist zur Darstellung der Acetylderivate das Säurechlorid oder Anhydrid erforderlich.

---

[1]) Gazz. chim. 24, I, 554 (1894).
[2]) E. Fischer, Ann. Chem. 190, 122 (1878).
[3]) E. Fischer, Ann. Chem. 199, 296 (1879).
[4]) Ann. Chem. 190, 125 (1878).

Besonderes Interesse beansprucht die Wirkung von Alkalien auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin. Curtius und Dedichen[1]) geben an, daß 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin in Alkalien sich mit blutroter Farbe löst und beim Kochen mit konzentriertem wäßrigem oder alkoholischem Kali 1,2,4-Dinitrophenol[2]) nach folgender Gleichung liefert,

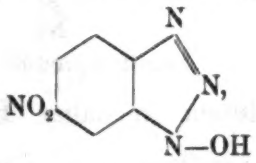


1,2,4-Dinitrophenylhydrazin 1,2,4-Dinitrophenol

während das abgespaltene Hydrazinmolekül unter lebhafter Ammoniakbildung zersetzt wird.

Dagegen fand ich, daß der Körper von sehr verdünnten Alkalien erst in der Wärme, von konzentrierten schon in der Kälte, also bei gewöhnlicher Temperatur, angegriffen wird. Bei diesen Vorgängen trat keine Lösung ein, sondern die Substanz zersetzte sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Braunfärbung der Flüssigkeit. Dinitrophenol konnte ich bei dieser Reaktion nicht erhalten.

Sowohl in wäßrigem, wie in reinem Hydrazinhydrat löst sich beim Erwärmen 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin auf. Die Flüssigkeit ist tief rot gefärbt. Beim Verdünnen mit Wasser und darauffolgendem Ansäuern wurden geringe Mengen eines Körpers erhalten, der sich als m-Nitrobenzolazimidol,



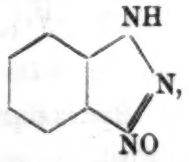
erwies, wie aus dem folgenden hervorgeht. Dieselbe Substanz entsteht in großen Mengen, wenn man 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin mit alkoholischem Hydrazinhydrat kocht und das so erhaltene Diammoniumsalz mit Salzsäure behandelt. Eine Reduktion einer oder beider Nitrogruppen des 1,2,4-Dinitrophenylhydrazins, also die Bildung von Nitroamidophenylhydrazin oder 1,2,4-Diamidophenylhydrazin wurde bei diesen Versuchen nicht beobachtet.

Die, „Azimidole" genannten Körper wurden zuerst von

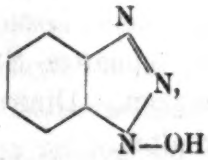
[1]) Dies. Journ. [2] 50, 260 (1894).

[2]) Daselbst, 261.

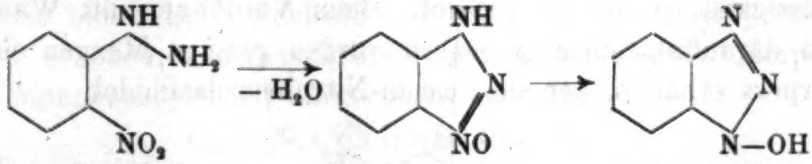
Nietzki und Braunschweig[1]) und von Zincke und Schwarz[2]) durch Einwirkung von Alkali auf o-Nitrophenylhydrazin dargestellt. Die Bildung der Azimidole erfolgt nach diesen Untersuchungen dadurch, daß zwischen der Amidogruppe des Hydrazins und der in o-Stellung befindlichen Nitrogruppe ein Molekül Wasser austritt. Die so entstehende ringförmige Substanz,



lagert sich sehr wahrscheinlich unter Wanderung des Wasserstoffatoms der Imidogruppe an die Nitrosogruppe zu der Isonitrosoverbindung,

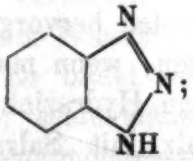


um, da die Azimidole lebhaft sauer reagieren und sich wie kräftige einbasische Säuren verhalten:



o-Nitrophenylhydrazin — Zwischenprodukt — Benzolazimidol.

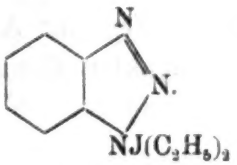
Die Azimidole stehen in naher Beziehung zu den Azimiden,



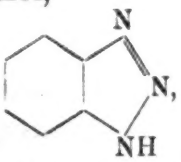
sie sind als Oxyderivate derselben zu betrachten. So erhielten Nietzki und Braunschweig[3]) durch Einwirkung von Jodäthyl auf Benzolazimidolblei das Jodäthylat des Äthylazimidobenzols von der Formel:

---

[1]) Ber. 27, 3381 (1894).
[2]) Ann. Chem. 311, 329 (1900).
[3]) Ber. 27, 3384 (1894).

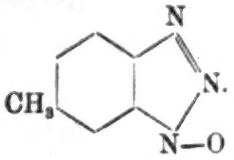


Letzterer Körper wurde auch aus dem von Ladenburg[1]) dargestellten Azimidobenzol,

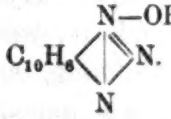


mit Jodäthyl und Natriumäthylat erhalten.

Da die Gewinnung der o-Nitrohydrazine zahlreichen Schwierigkeiten begegnet, so ist bis jetzt nur eine geringe Anzahl „Azimidole" bekannt. Dargestellt ist das schon erwähnte Benzolazimidol, ferner von Zincke und Schwarz[2]) das Toluolazimidol von der Formel:

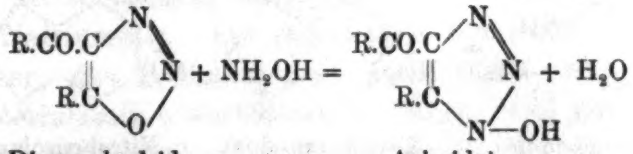


Außerdem hat Harden[3]) ein Azimidol des Naphtalins beschrieben, welches er auf Umwegen aus β-Nitroso-α-Naphthylamin dargestellt hat. Er gibt dem Körper folgende Formel:



Harden läßt also das Stickstoffatom, an welches die Hydroxylgruppe gebunden ist, fünfwertig fungieren.

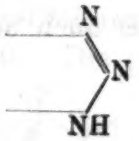
Nach den Untersuchungen von L. Wolff[4]) entstehen ferner monocyclische Azimidole bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazoanhydride:



Diazoanhydrid Azimidol.

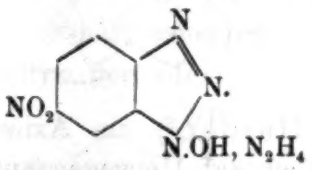
[1]) Ber. 9, 222 (1876). [2]) Ann. Chem. 311, 340 (1900).
[3]) Ann. Chem. 255, 148 (1889). [4]) Ann. Chem. 325, 162 (1902).

Was nun die Eigenschaften der Azimidole betrifft, so ist vor allem der saure Charakter dieser Verbindungen leicht erklärlich. Da nämlich schon das Wasserstoffatom der Azimidgruppe

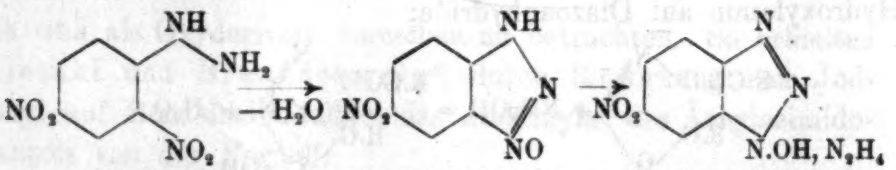


leicht durch Metalle vertretbar ist, so ist beim Austausch des Wasserstoffatoms gegen die Hydroxylgruppe das Entstehen von Verbindungen mit stark sauren Eigenschaften selbstverständlich. Die Azimidole zeichnen sich daher durch leichte Salzbildung aus; im übrigen sind sie sehr beständige Körper. Ihr Hydroxyl kann nicht, ohne daß Sprengung des Azimidolrings erfolgt, durch andere Radikale ersetzt werden, wohl aber das Wasserstoffatom des Hydroxyls.

Ich gelangte, vom 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin ausgehend, folgendermaßen zum m-Nitrobenzolazimidoldiammonium,



1, 2, 4 - Dinitrophenylhydrazin wurde mit alkoholischem Hydrazinhydrat gekocht. Daß Hydrazinhydrat auf 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin verändernd wirkte, war aus der starken Ammoniak- und Stickstoffbildung, sowie daraus zu ersehen, daß das in Alkohol so gut wie unlösliche 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin in Lösung ging. Das beim Erkalten auskristallisierende Prodnkt erwies sich als m-Nitrobenzolazimidoldiammonium von obiger Formel. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Schemata:



1,2,4-Dinitrophenylhydrazin — Zwischenprodukt — m-Nitrobenzolazimidoldiammonium.

Während, wie oben angegeben, Kalilauge (das gewöhnliche Mittel, um aus o-Nitrohydrazinen durch Wasserabspaltung

zu Azimidolen zu gelangen) auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin, ohne zum m-Nitrobenzolazimidol zu führen, nur zersetzend einwirkt, verhält sich Hydrazinhydrat gegen Dinitrophenylhydrazin, wie Alkali gegen o-Nitrohydrazin, indem es unter Wasserabspaltung m-Nitrobenzolazimidol bezw. m-Nitrobenzolazimidoldiammonium bildet. Beim Ansäuern erhält man aus dem Diammoniumsalz m-Nitrobenzolazimidol in gelben, glänzenden Prismen.

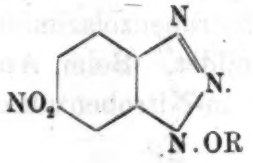
Der Säurecharakter des Benzolazimidols erscheint durch den Eintritt der Nitrogruppe, welche nach der Entstehung des Körpers aus 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin sich in Metastellung zu der Oximgruppe befinden muß, wesentlich verstärkt. m-Nitrobenzolazimidol treibt mit Leichtigkeit aus Alkalicarbonaten Kohlensäure aus. Während das Benzolazimidol bei 157° schmilzt, ist m-Nitrobenzolazimidol ein unter Feuererscheinung, bei 190°—192° verpuffender Körper. Durch den Eintritt der chromophoren Nitrogruppe erscheint das m-Nitrobenzolazimidol lebhaft gelb gefärbt. Ebenso zeigen fast alle Derivate des Körpers rote oder gelbe Farben.

Zur Charakterisierung des m-Nitrobenzolazimidols wurden das Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Barium-, Calcium-, Magnesium-, Silber-, Kupfer-, Blei- und Quecksilbersalz dargestellt. Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz können durch Zusatz von wäßrigem Alkali zum m-Nitrobenzolazimidol gewonnen werden. Jedoch ist es nötig, die entstandenen Lösungen sehr stark abzukühlen, um die Salze daraus kristallisiert zu erhalten. Die oben angeführten anderen Salze werden am besten aus dem m-Nitrobenzolazimidolnatrium durch Umsetzung erhalten.

Mit Ausnahme des Diammoniumsalzes, das bei ca. 200° unter Gasentwicklung schmilzt, zersetzen sich alle übrigen Salze, ohne zu schmelzen, unter Explosion, namentlich das Silber- und Natriumsalz. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser, das Bariumsalz ist darin leicht, das Calcium- und Magnesiumsalz etwas schwerer löslich. Die Salze der Schwermetalle sind schwer löslich und nicht ohne Schwierigkeit kristallisiert zu erhalten. Besonders schöne Kristalle bildet das Bariumsalz.

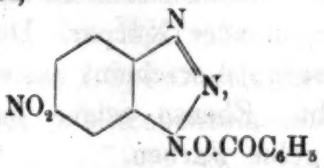
Mit Anilin bildet m-Nitrobenzolazimidol unter Anlagerung ein sehr beständiges Salz, das m-Nitrobenzolazimidolanilin.

m-Nitrobenzolazimidol liefert ferner, ähnlich wie die Phenole, Äther:



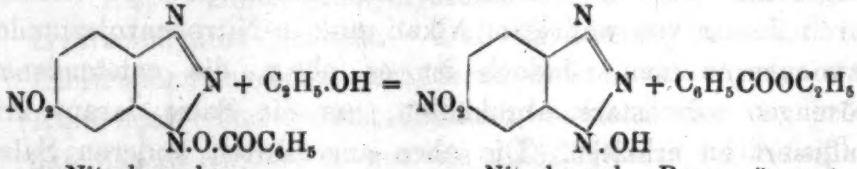
Sie werden aus dem Natriumsalz durch Behandeln mit Halogenalkylen gewonnen. So wurde der Äthyl-, Benzyl- und Methyläther des m-Nitrobenzolazimidols dargestellt. Die Schmelzpunkte steigen vom Äthyl-, zum Benzyl-, zum Methylderivat.

Bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf m-Nitrobenzolazimidolnatrium in Gegenwart von Äther gelang es, m-Nitrobenzol-benzoylazimidol,



als seidenglänzenden, weißen Körper zu erhalten.

m-Nitrobenzolbenzoylazimidol hat die Eigenschaft, sich mit Alkohol schon in der Kälte in Benzoesäureester und m-Nitrobenzolazimidol zu zersetzen nach der Gleichung:



m-Nitrobenzolbenzoylazimidol — m-Nitrobenzolazimidol — Benzoesäureester.

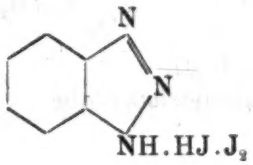
m-Nitrobenzolacetylazimidol erhält man ebenso, wie das Benzoylderivat durch Behandeln des Natriumsalzes des Azimidols mit Acetylchlorid. Dieses Acetylderivat konnte wegen seiner leichten Zersetzlichkeit noch nicht rein dargestellt werden.

Bei Gegenwart von Alkohol zeigt es ein dem Benzoylderivat analoges Verhalten; es entsteht Essigäther und m-Nitrobenzolazimidol.

Zincke und Schwarz[1]) haben Benzolazimidol durch

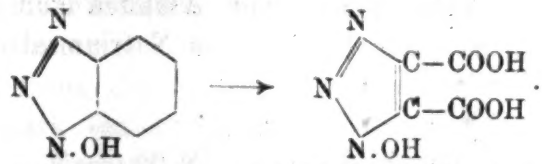
[1]) Ann. Chem. 311, 333 (1900).

Reduktion mittels Jodwasserstoff in ein Polyjodid des Azimidobenzols von der Formel



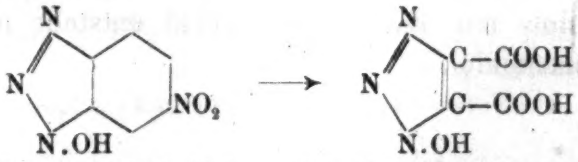
übergeführt. Es gelang mir nicht, aus m-Nitrobenzolazimidol das analog zusammengesetzte Nitroderivat darzustellen.

Zincke und Schwarz[1]) erhielten aus Benzolazimidol, unter Sprengung des Benzolrings mittels Kaliumpermanganat, die Azimidoläthylendicarbonsäure:



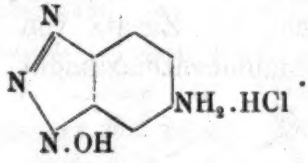
Benzolazimidol Azimidoläthylendicarbonsäure.

Ich gewann durch Oxydation des m-Nitrobenzolazimidols mit Kaliumpermanganat dieselbe Azimidoläthylendicarbonsäure, welche die von Zincke und Schwarz[2]) beschriebenen Eigenschaften besaß:



m-Nitrobenzolazimidol Azimidoläthylendicarbonsäure.

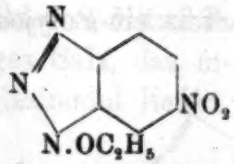
Durch Reduktion des m-Nitrobenzolazimidols mit Zinn und Salzsäure entstand das salzsaure m-Amidobenzolazimidol,



Denselben Körper erhielt ich bei einem Versuch, m-Nitrobenzolazimidoläthyläther zum Amidoäther zu reduzieren. Die Reaktion verlief unter Alkoholabspaltung:

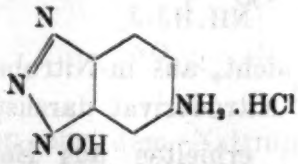
---

[1]) Ann. Chem. 311, 336 (1900).
[2]) Daselbst, 337.



$+ 3H_2 + HCl =$

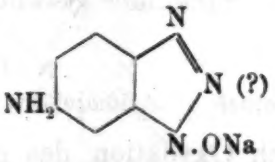
m-Nitrobenzolazimidoläthyläther



$+ C_2H_5OH + H_2O$

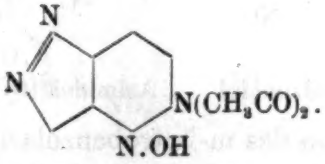
salzsaures m-Amidobenzolazimidol.

Das freie m-Amidobenzolazimidol darzustellen, gelang bis jetzt nicht, da beim Zusatz von Alkalien zum Chlorhydrat Lösung, vielleicht unter Bildung des Natriumsalzes

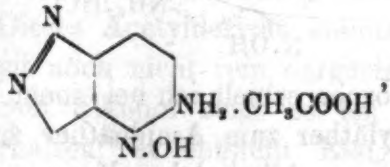


eintrat. Diese Lösung zersetzt sich schnell beim Einengen, bezw. bei längerem Stehen.

Bei mehrmaligem Eindampfen des salzsauren m-Amidobenzolazimidols mit Essigsäureanhydrid entsteht m-Diacetylamidobenzolazimidol,



m-Diacetylamidobenzolazimidol ist in Eisessig beim Erwärmen leicht löslich, bei Zusatz von Wasser kristallisiert aber essigsaures m-Amidobenzolazimidol,

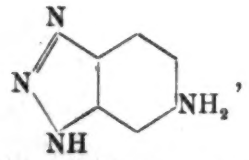


aus.

Mit Natriumnitrit gibt salzsaures m-Amidobenzolazimidol bei Gegenwart von Natriumacetat einen violetten Farbstoff. Derselbe ist, wie nachgewiesen wurde, keine Diazoamido-

verbindung, sondern ein Azofarbstoff, wahrscheinlich von der Zusammensetzung: $N_3OH.C_6H_3N:NC_6H_2NH_2.N_3OH$.

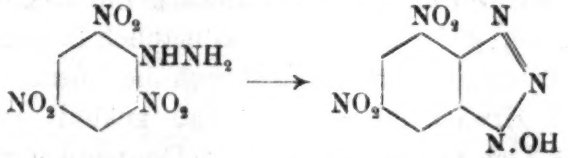
Es ist anzunehmen, daß die Bildung dieses Körpers analog der des Triamidoazobenzols aus m-Phenylendiamin verläuft. Ein weiteres Analogon hat dieser Körper im Amidoazimidobenzol [1]),



das unter dem Einfluß von Natriumnitrit ebenfalls einen analog konstituierten Farbstoff, $N_3H.C_6H_3N:NC_6H_2NH_2.N_3H$, liefert.

Die Diazotierung des salzsauren m-Amidobenzolazimidols gelingt nur in stark saurer Lösung, weil sich sonst stets der eben angeführte Farbstoff bildet; mit Resorcin liefert die Diazolösung einen Oxyazofarbstoff.

Weitere Versuche wurden mit 1, 2, 4, 6-Trinitrophenylhydrazin [2]) angestellt, um zum 3, 5-Dinitrobenzolazimidol,



1, 2, 4, 6-Trinitrophenylhydrazin 3, 5-Dinitrobenzolazimidol,

zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde 1, 2, 4, 6-Trinitrophenylhydrazin sowohl mit Kalilauge, wie auch mit Hydrazinhydrat unter den verschiedensten Bedingungen behandelt. Bei allen Versuchen, mit Ausnahme der Einwirkung von alkoholischem Hydrazinhydrat, wobei die Substanz humusähnlich wurde, ging das Trinitrophenylhydrazin in Lösung; die Flüssigkeit hatte tiefrote Farbe. Beim Ansäuern fiel in der Tat ein dunkelbraun gefärbter Körper aus, der sich aber gegen Lösungsmittel indifferent erwies und keine von den für das Dinitrobenzolazimidol zu erwartenden Eigenschaften besaß. Es wurde daher von weiterer Untersuchung dieser Substanz abgesehen.

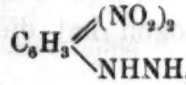
---

[1]) Nietzki u. Norbert Prinz, Ber. 26, 2956 (1893).

[2]) Curtius u. Dedichen, dies. Journ. [2] 50, 271 (1894); Purgotti, Gazz. chim. 24, I, 112, 571 (1894).

Experimenteller Teil.

Darstellung des 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazins[1]),



Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Körpers dient das 1, 2, 4-Bromdinitrobenzol.[2]) Ich habe dasselbe auf folgende Weise in guter Ausbeute gewonnen. 50 g Brombenzol werden mittels Tropftrichter in ein Gemisch von 75 g rauchender Salpetersäure und 75 g rauchender Schwefelsäure allmählich eingeführt. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist die Nitrierung vollendet. Das Gemisch wird in kaltes Wasser gegossen, es scheidet sich die Substanz als gelbes Öl aus, das unter der Flüssigkeit nach kurzem Stehen kristallinisch erstarrt. Der gelbliche Kristallkuchen wird abgepreßt und mit Wasser nachgewaschen. Die Ausbeute entspricht 95 % der Theorie.

Zu der warmen alkoholischen Lösung von 15 g Bromdinitrobenzol werden 6,1 g Hydrazinhydrat allmählich hinzugefügt. Beim Zusatz des Hydrazinhydrates färbt sich die Lösung intensiv rot und es tritt Erwärmung ein, so daß gekühlt werden muß. Nach kurzer Zeit scheidet sich 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin in roten Kristallnadeln ab. Zu gleicher Zeit kristallisiert Diammoniumbromid in langen, gelben Prismen aus. Die Substanz wird abgesaugt und mit viel Wasser nachgewaschen, um das Diammoniumbromid zu entfernen.

1. 2, 4-Dinitrophenylhydrazin ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin; ich fand, daß die Substanz in Alkohol sehr schwer, in Anilin und Essigäther in der Wärme aber leicht löslich ist. Der Körper schmolz, wie angegeben, bei 197° unter Entwicklung von braunen Dämpfen.

0,1288 g gaben, mit CuO verbrannt, 31,9 ccm N bei 751 mm und 17°.

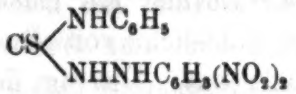
	Berechnet für $C_6H_6O_4N_4$:	Gefunden:
N	28,29	28,40 %.

---

[1]) Curtius u. Dedichen, dies. Journ. [2] 50, 258 (1894); Purgotti, Gazz. chim. 24, I, 554 (1894).

[2]) Kekulé, Ann. Chem. 137, 167 (1866).

1,2,4-Dinitrophenylthiophenylsemicarbazid[1]),

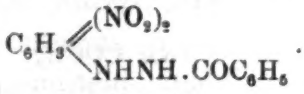


Zu 2 g 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden 1,5 g Phenylsenföl in sehr verdünnter alkoholischer Lösung hinzugefügt. Hierauf wird so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Abkühlen scheidet sich das Produkt in kleinen, gelben Nadeln aus. Dieselben werden abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 186°—187°. In Äther, Benzol, Ligroin und Wasser ist 1,2,4-Dinitrophenylthiophenylsemicarbazid fast ganz unlöslich, dagegen in der Wärme leicht löslich in Alkohol.

0,1175 g gaben, mit CuO verbrannt, 21,9 ccm N bei 756 mm und 20°.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}O_4N_5S$:	Gefunden:
N	21,02	21,21 %

1,2,4-Dinitrophenylmonobenzoylhydrazin,

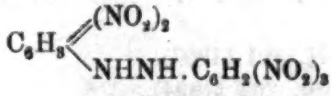


2 g in Alkohol suspendiertem 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin werden mit 1,5 g Benzoylchlorid versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die orange gefärbte Lösung klar geworden ist. Nach kurzem Stehen scheidet sich ein gelbroter Kristallbrei ab, der abgesaugt und mit wenig Äther zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids gewaschen wird. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man schöne, orangerote, stark glänzende Blättchen, welche bei 206°—207° schmelzen. 1,2,4-Dinitrophenylmonobenzoylhydrazin ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther. In Wasser und Benzol löst es sich fast gar nicht.

0,1216 g gaben, mit CuO verbrannt, 19,3 ccm N bei 757 mm und 13°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_5N_4$:	Gefunden:
N	18,54	18,69 %

1,2,4-Dinitrophenylpikrylhydrazin,



[1]) Purgotti, Gazz. chim. 24, I, 562 (1894).

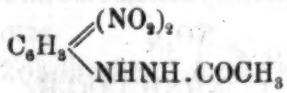
2 g 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin werden mit 2,5 g Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler so lange erwärmt, bis sich die unlösliche rote Substanz in gelbe Kristallnadeln umgewandelt hat. Das in der Hitze abgesaugte Produkt wird durch Auskochen mit Alkohol vom überschüssigen Pikrylchlorid befreit. Der Schmelzpunkt des 1,2,4-Dinitrophenylpikrylhydrazins liegt bei 226°—227°; es ist in Alkohol, Benzol, Äther, Ligroin und Wasser, auch in der Hitze, fast unlöslich.

0,1289 g gaben, mit CuO verbrannt, 27 ccm N bei 748 mm und 16°.

	Berechnet für $C_{12}H_7O_{10}N_7$:	Gefunden:
N	23,96	24,03 %.

Die gleiche Verbindung wurde neuestens auch von Ciusa[1]) durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Aceton-1,2,4-Dinitrophenylhydrazin gewonnen.

1,2,4-Dinitrophenylacetylhydrazin,



1,2,4-Dinitrophenylacetylhydrazin wurde schon von Curtius und Dedichen[2]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von Purgotti[3]) durch Einwirkung von Eisessig auf 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin dargestellt.

1,2,4-Dinitrophenylhydrazin löst sich beim Erwärmen leicht in Eisessig oder verdünnter Essigsäure. Setzt man zu der klaren Lösung sofort Wasser, so fällt der größte Teil des 1,2,4-Dinitrophenylhydrazins unverändert wieder aus, nur ein kleiner Teil ist in 1,2,4-Dinitrophenylacetylhydrazin verwandelt. Wird aber 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin mehrere Stunden lang mit Eisessig oder verdünnter Essigsäure am Rückflußkühler gekocht, so kristallisiert beim Zusatz von Wasser nach einiger Zeit ein tief gelb gefärbter Körper aus, der nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Alkohol prächtige, gelbe Prismen vom Schmelzp. 196°—197° bildet.

1,2,4-Dinitrophenylacetylhydrazin ist in heißem Alkohol

---

[1]) Gazz. chim. 37, II, 301 (1907).
[2]) Dies. Journ. [2] 50, 262 (1894).
[3]) Gazz. chim. 24, I, 561 (1894).

leicht, in Wasser, Äther, Chloroform und Ligroin kaum löslich. In Alkalien löst es sich mit blutroter Farbe; beim Ansäuern schlägt die Farbe in Gelb um, ohne daß Ausscheidung erfolgt.

0,1223 g gaben, mit CuO verbrannt, 25,5 ccm N bei 748 mm und 19°.

	Berechnet für $C_8H_8O_6N_4$:	Gefunden:
N	23,33	23,58 %

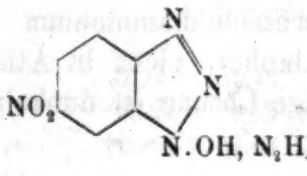
Verhalten des 1,2,4-Dinitrophenylhydrazins gegen Alkalien.

Bringt man zu 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin stark verdünnte Kalilauge, so tritt beim Erwärmen allmählich lebhafte Stickstoffentwicklung ein unter gleichzeitiger Umwandlung der Substanz in eine dunkel gefärbte Masse; die überstehende Flüssigkeit färbt sich dabei braun. Derselbe Vorgang vollzieht sich auch beim Erwärmen des 1,2,4-Dinitrophenylhydrazins mit konzentrierter oder alkoholischer Kalilauge; die Reaktion tritt dabei schneller ein. Wurde nun abfiltriert und das dunkel gefärbte Filtrat angesäuert, so fielen geringe Mengen eines schmierigen, braunen Körpers aus, der in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich war und auch sonst keine Ähnlichkeit mit dem zu erwartenden Dinitrophenol zeigte.

Verhalten von Hydrazinhydrat gegen 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin.

Sowohl in wäßrigem, wie in reinem Hydrazinhydrat löst sich 1,2,4-Dinitrophenylhydrazin beim Erwärmen unter Rotfärbung auf. Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure schieden sich im Verlauf von mehreren Tagen kleine Mengen großer, dunkel gefärbter Prismen aus. Das abgesaugte und getrocknete Produkt war in Alkalien löslich und verpuffte bei 190°—192°. Diese Eigenschaften stimmen mit denen des m-Nitrobenzolazimidols überein, wie solches am besten nach folgendem Verfahren erhalten wird.

m-Nitrobenzolazimidoldiammonium,



15 g 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin werden mit 90 ccm absolutem Alkohol überschichtet und nach Zusatz von 15 g Hydrazinhydrat am Rückflußkühler auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Substanz im Verlaufe von 7 bis 8 Stunden mit roter Farbe in Lösung gegangen ist. Während des Erhitzens tritt als sekundäre Reaktion Stickstoffentwicklung auf, auch Ammoniak ist wahrzunehmen.

I. 0,1727 g 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin gaben, mit 3 g alkoholischem Hydrazinhydrat erhitzt, 36 ccm N bei 753 mm und 25°, entsprechend 0,03977 g N.

II. 2,6988 g gaben, mit 8 g Hydrazinhydrat erhitzt, 650 ccm N bei 755 mm und 26°, entsprechend 0,7163 g N.

Die Verbindung löst sich in der alkoholischen Flüssigkeit um so rascher, je größer der Überschuß an Hydrazinhydrat ist. Beim Erkalten scheiden sich hellgelb gefärbte, seidenglänzende, kleine Nadeln ab, die sich radial zu schönen Büscheln vereinigen. Dieselben werden abfiltriert und aus 70prozent. Alkohol umkristallisiert, hierauf scharf abgesaugt und sofort im Vakuumexsikkator getrocknet, da die Substanz sich sonst partiell zersetzt. Die Kristalle schmelzen bei 205° bis 206° unter Rotfärbung und Gasentwicklung, nach einigem Stehen an feuchter Luft sinkt der Schmelzpunkt auf 199° bis 200°, bleibt aber nun konstant. Die Ausbeute beträgt etwa 13 g, entsprechend 80 % der Theorie.

I. 0,0962 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1187 g CO_2 und 0,0415 g H_2O. 0,0997 g gaben, mit CuO verbrannt, 35,3 ccm N bei 755 mm und 24°.

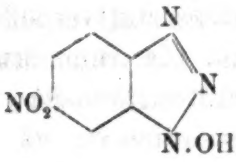
II. 0,1668 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2051 g CO_2 und 0,0481 g H_2O. 0,1442 g gaben, mit CuO verbrannt, 49,4 ccm N bei 745 mm und 13°.

III. 0,1568 g gaben, mit CuO verbrannt, 55,1 ccm N bei 749 mm und 20°.

	Berechnet für $C_6H_8O_2N_6$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	33,96	33,65	33,54	— %
H	3,77	4,79	3,20	— „
N	39,62	39,44	39,68	39,61 „.

m-Nitrobenzolazimidoldiammonium löst sich in Wasser und verdünntem Alkohol, nicht in Äther oder Benzol. Die konzentrierte wäßrige Lösung ist dunkelrot, die sehr verdünnte gelbrot gefärbt.

m-Nitrobenzolazimidol,



Die konzentrierte, wäßrige Lösung des m-Nitrobenzolazimidoldiammoniums wird mit Salzsäure oder Essigsäure angesäuert; m-Nitrobenzolazimidol fällt in gelben, verfilzten Nädelchen aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. m-Nitrobenzolazimidol kristallisiert in großen, gelben Prismen von außerordentlich starkem Glanz. Aus dem Filtrat vom Rohprodukt wurde mit Benzaldehyd Benzaldazin ausgeschüttelt.

Handelt es sich darum, m-Nitrobenzolazimidol in größeren Mengen kristallisiert zu erhalten, so verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Die wäßrige Lösung des Diammoniumsalzes wird sehr stark mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der heißen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Säuren m-Nitrobenzolazimidol in Kristallen ab. Das so erhaltene Produkt ist zur Darstellung von Derivaten genügend rein. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete.

I. 0,1290 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1857 g CO_2 und 0,0292 g H_2O.
0,1002 g gaben, mit CuO verbrannt, 27,6 ccm N bei 760 mm und 24°.

II. 0,1586 g lieferten, mit CuO verbrannt, 0,2294 g CO_2 und 0,0347 g H_2O.
0,1202 g gaben, mit CuO verbrannt, 33,3 ccm N bei 749 mm und 21°.

III. 0,2755 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,4003 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.
0,0941 g gaben, mit CuO verbrannt, 25,9 ccm N bei 757 mm und 21°.

IV. 0,1273 g gaben, mit CuO verbrannt, 33,6 ccm N bei 767 mm und 16°.

	Berechnet für $C_6H_4O_3N_4$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	40,00	39,26	39,45	39,62	—	%
H	2,22	2,52	2,43	2,42	—	„
N	31,11	30,89	31,07	31,21	31,05	„.

m-Nitrobenzolazimidol löst sich in warmem Nitrobenzol und kristallisiert daraus in schimmernden Blättchen, welche bei 190°—192° explosionsartig verpuffen. Da die Verpuffung im Schmelzröhrchen zur Zertrümmerung des Gefäßes führen kann, ist große Vorsicht anzuwenden. Eben deshalb muß der Körper bei der Elementaranalyse mit viel feinem Kupferoxyd gemischt werden.

m-Nitrobenzolazimidol löst sich in der Hitze in Wasser und in Alkohol, nicht in Äther, Benzol und Ligroin. In Ätzalkalien, sowie in Alkalicarbonaten löst es sich unter Bildung der entsprechenden Alkalisalze auf; aus Alkalicarbonaten wird dabei die Kohlensäure ausgetrieben. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure geht m-Nitrobenzolazimidol in Lösung, wird aber durch Wasser unverändert wieder ausgefällt.

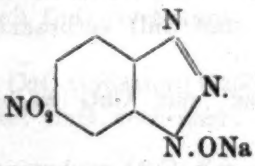
Eine Molekulargewichtsbestimmung mittels Siedepunktserhöhung nach Beckmann ergab:

$$M = \frac{G}{F} \cdot \frac{100}{E} \cdot 11{,}5,$$

$G = 0{,}4151$ g m-Nitrobenzolazimidol,
$F = 20{,}78$ g absoluter Alkohol,
$E = 0{,}130$ im Mittel.

	Berechnet für $C_6H_4O_3N_4$:	Gefunden:
Mol.-Gew.	180	176 7.

m-Nitrobenzolazimidolnatrium,



8 g m-Nitrobenzolazimidol werden mit wenig Wasser angefeuchtet und mit einer Lösung von 2 g Ätznatron in 35 ccm Wasser versetzt. Beim Umschütteln, bezw. beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich die Verbindung auf; die Flüssigkeit ist intensiv rot gefärbt. Um letztere von kleinen Verunreinigungen zu befreien, wird filtriert, und nun die Flüssigkeit stark abgekühlt. Nach einer Stunde hat sich das Natriumsalz in schönen, rot gefärbten Nadeln abgeschieden. Man saugt möglichst rasch und sorgfältig ab, löst in wenig Weingeist in der Wärme und erhält nach einem Tage durch

Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur das m-Nitrobenzolazimidolnatrium in schönen, seidenglänzenden, rot gefärbten Nädelchen, die sich radial in Büscheln vereinigen. Es kommt öfters vor, daß zugleich mit dem rot gefärbten Produkt kleinere Mengen einer gelben Modifikation des Natriumsalzes auskristallisieren. Beim Trocknen im Exsikkator geht letztere in die rote über.

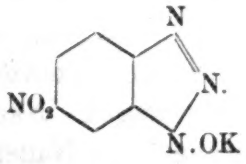
I. 0,0968 g gaben, mit CuO verbrannt, 23,6 ccm N bei 756 mm und 17°.

II. 0,0939 g gaben, mit CuO verbrannt, 22,8 ccm N bei 757 mm und 18°.

	Berechnet für $C_6H_3O_2N_4Na$:	Gefunden: I.	II.
N	27,72	28,14	27,93 %.

m-Nitrobenzolazimidolnatrium ist schon in der Kälte sehr leicht in Wasser löslich; in Weingeist löst es sich in der Wärme ziemlich leicht, in Äther Benzol und Ligroin gar nicht. Es zeigt verstärkt die explosiven Eigenschaften der Stammsubstanz. Bei der Elementaranalyse ist daher ebenfalls große Vorsicht geboten.

Darstellung von m-Nitrbenzoloazimidolkalium,



m-Nitrobenzolazimidolkalium wird in derselben Weise dargestellt, wie für m-Nitrobenzolazimidolnatrium beschrieben wurde. m-Nitrobenzolazimidolkalium kristallisiert aus Alkohol in orangegelben, diamantglänzenden, großen Prismen. Die orangegelben Kristalle gehen nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsikkator in eine tief rot gefärbte Modifikation über. In Wasser ist der Körper auch in der Kälte leicht löslich; Alkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur kleine, in der Wärme aber beträchtliche Mengen der Substanz; in Äther und Benzol ist sie unlöslich.

0,3529 g gaben 0,1201 g KCl.

	Berechnet für $C_6H_3O_2N_4K$:	Gefunden:
K	17,89	17,81 %.

m-Nitrobenzolazimidolammonium

gewinnt man durch Zusatz von konz. Ammoniak zu m-Nitrobenzolazimidol, wobei letzteres mit roter Farbe in Lösung geht. Beim Abkühlen der Flüssigkeit in Kochsalz und Eis kristallisiert das Ammonsalz in hellgelben Nadeln aus, die starken Seidenglanz zeigen. Man filtriert schnell ab und bringt das Salz in den Exsikkator, wo aber die schönen, gelben Nadeln bald zerfallen; die Farbe geht dabei in Orange über. m-Nitrobenzolazimidolammonium ist löslich in Wasser und Alkohol. Die Farbe der konzentrierten wäßrigen Lösung schlägt beim Verdünnen in Gelb um. Das Kalium- wie auch das Ammoniumsalz explodieren unter Feuererscheinung.

Magnesium-, Calcium- und Barium-m-Nitrobenzolazimidol.

Für die Darstellung des Magnesiumsalzes löst man 2 g m-Nitrobenzolazimidolnatrium in wenig Wasser und fügt zu der Lösung in der Wärme 1,2 g Magnesiumsulfat in konzentrierter wäßriger Lösung zu; beim Erkalten kristallisieren kleine, gelb gefärbte Nadeln aus. m-Nitrobenzolazimidolmagnesium ist in heißem Wasser leicht löslich.

2 g m-Nitrobenzolazimidolnatrium werden in konzentrierter, heißer wäßriger Lösung in die heiße, konzentrierte wäßrige Lösung von 1 g Chlorcalcium eingetragen. Nach kurzer Zeit scheiden sich seidenglänzende, orangegelbe Nadeln des Calciumsalzes ab. m-Nitrobenzolazimidolcalcium wird aus heißem Wasser umkristallisiert; es ist darin schwerer löslich, wie das eben beschriebene Magnesiumsalz.

1,2 g Bariumchlorid in konzentrierter wäßriger Lösung werden zu der siedend heißen wäßrigen Auflösung von 2 g m-Nitrobenzolazimidolnatrium hinzugefügt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen kristallisiert m-Nitrobenzolazimidolbarium in prächtigen, großen, dunkelgelben Prismen, die sich radial zu Büscheln vereinigen. Das Bariumsalz ist in Wasser viel leichter löslich, wie das entsprechende Magnesium- und Calciumsalz.

Magnesium-, Calcium- und Barium-m-Nitrobenzolazimidol verpuffen, ohne vorher zu schmelzen, unter Feuererscheinung.

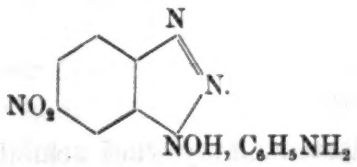
Silber-, Kupfer-, Blei- und Quecksilber-m-Nitrobenzolazimidol.

Neutrales Silbernitrat fällt aus in Wasser gelöstem m-Nitrobenzolazimidolnatrium einen weißen, voluminösen Niederschlag. Derselbe wird abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Beim Aufbewahren am Lichte färbt sich die Substanz dunkel. Getrocknet explodiert sie schon bei geringem Erwärmen sehr stark. In Ammoniak, Natriumthiosulfat und Cyankali ist m-Nitrobenzolazimidolsilber leicht löslich.

Kupfersulfatlösung erzeugt in wäßrigem m-Nitrobenzolazimidolnatrium einen grünen Niederschlag. Derselbe ist in allen Lösungsmitteln unlöslich; nur angesäuertes Wasser löst das Kupfersalz beim Erwärmen in kleinen Mengen, wobei es dann beim Erkalten in sehr feinen, grünen Nädelchen kristallisiert.

Bleinitrat- und Mercurinitratlösungen fällen aus m-Nitrobenzolazimidolnatriumlösung gelblichweiße Niederschläge. Diese Salze konnten nicht kristallisiert erhalten werden, da kein Lösungsmittel für sie gefunden wurde.

m-Nitrobenzolazimidolanilin,



5 g m-Nitrobenzolazimidol werden in wenig Alkohol gelöst und nach Zusatz von 2,6 g frisch destilliertem Anilin eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit kristallisieren beim Abkühlen kleine gelbe Nadeln aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Aus heißem Weingeist bildet m-Nitrobenzolazimidolanilin beim Verdunsten gelbe, kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

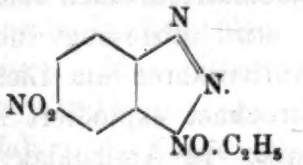
0,0916 g gaben, mit CuO verbrannt, 20,5 ccm N bei 762 mm und 17°.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3N_5$:	Gefunden:
N	25,65	26,04 %.

m-Nitrobenzolazimidolanilin schmilzt bei 159° — 160° zu einem dunkel gefärbten Öl. In Äther, Benzol und Ligroin ist

die Substanz kaum löslich, leicht dagegen in Alkohol und Wasser in der Wärme.

m-Nitrobenzolazimidoläthyläther,



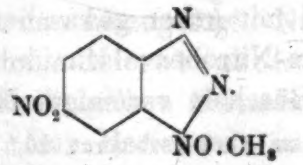
5 g m-Nitrobenzolazimidolnatrium in absolut alkoholischer Lösung werden mit 5 g Jodäthyl 3 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Am absteigenden Kühler wird das überschüssige Jodäthyl und der Alkohol abdestilliert. Als Rückstand bleibt ein Öl, das rasch zu einer dunkel gefärbten Masse erstarrt. Letztere wird abgepreßt, im Scheidetrichter mit Wasser überschichtet und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird über Glaubersalz getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Öl, das rasch erstarrt und nun aus 40—50 prozent. Alkohol event. unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird. Beim Erkalten erhält man große, gelbe Nadeln, die starken Glanz zeigen.

0,0967 g gaben, mit CuO verbrannt, 22,7 ccm N bei 762 mm und 18°.

	Berechnet für $C_8H_8O_3N_4$:	Gefunden:
N	26,92	27,18 %.

m-Nitrobenzolazimidoläthyläther schmilzt bei 79°—80° zu einem braunen Öl. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther und absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser.

m-Nitrobenzolazimidolmethyläther,



4 g m-Nitrobenzolazimidolnatrium werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit 4 g Jodmethyl 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Beendigung der Reaktion erkennt man an der Abscheidung von Jodnatrium und

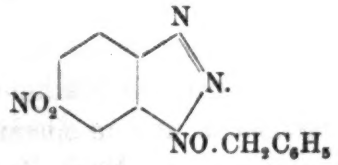
daran, daß die rote Farbe der Lösung in Gelbrot umschlägt. Durch die noch heiße Lösung wird ein kräftiger Luftstrom gesaugt, der das überschüssige Jodmethyl und einen Teil des Alkohols wegführt. Fügt man jetzt zu der alkoholischen Flüssigkeit viel Wasser, so scheiden sich gelblich gefärbte Nadeln ab. Dieselben wurden mehrmals aus 30—40 prozent. Alkohol umkristallisiert. Man erhält so rein weiße, verfilzte, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 129°—130°.

0,1400 g gaben, mit CuO verbrannt, 35,4 ccm N bei 763 mm und 20°.

	Berechnet für $C_7H_6O_3N_4$:	Gefunden:
N	28,87	29,04 %.

m-Nitrobenzolazimidolmethyläther löst sich in absolutem Alkohol und Äther beim Erwärmen leicht; in Wasser und Benzol ist er unlöslich.

m-Nitrobenzolazimidolbenzyläther,



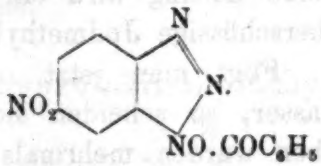
2 g m-Nitrobenzolazimidolnatrium werden in absolutem Alkohol gelöst und unter Zusatz von 2 g Benzylchlorid 6 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es scheidet sich Chlornatrium ab; die tiefrote Farbe der Lösung geht in Gelb über. Zweckmäßig wird noch heiß von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich gelblichweiße Kristallprismen beim Erkalten ab, die aus Alkohol umkristallisiert werden. Man erhält so stark glasglänzende Prismen vom Schmelzp. 115°—116°.

0,1480 g gaben, mit CuO verbrannt, 27,1 ccm N bei 752 mm und 18°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3N_4$:	Gefunden:
N	20,74	20,92 %.

m-Nitrobenzolazimidolbenzyläther ist in der Wärme in Alkohol und in Benzol leicht, in Äther und Ligroin schwer löslich, unlöslich in Wasser.

m-Nitrobenzolbenzoylazimidol,



Zu 3 g m-Nitrobenzolazimidolnatrium in absolut alkoholischer Lösung wurden 2,4 g Benzoylchlorid zugefügt und am Rückflußkühler gekocht. Die Farbe der zuerst roten Lösung ward gelb. Beim Abfiltrieren vom Chlornatrium machte sich sofort der charakteristische Geruch des Benzoesäureesters bemerkbar. Im Filtrat schieden sich bei eintägigem Stehen, während dessen der größte Teil des Alkohols verdunstete, gelbe Prismen ab. Letztere erwiesen sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als m-Nitrobenzolazimidol.

0,1128 g gaben, mit CuO verbrannt, 30,7 ccm N bei 752 mm und 18°.

	Berechnet für $C_6H_4O_3N_4$:	Gefunden:
N	31,11	31,10 %.

Um zur Benzoylverbindung selbst zu gelangen, muß man, wie folgt, verfahren: 5 g m-Nitrobenzolazimidolnatrium werden in der Reibschale fein zerrieben und in einem Kölbchen in 50 ccm wasserfreiem Äther suspendiert. Nach Zusatz von 3,9 g Benzoylchlorid wird am Rückflußkühler erhitzt. In wenigen Minuten wandeln sich die roten Nadeln des m-Nitrobenzolazimidolnatriums in einen weißen Körper um, der nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt und zur Entfernung des anhaftenden Chlornatriums zuerst mit Wasser, weiterhin zur Entfernung von Benzoylchlorid mit sehr wenig Äther gewaschen wird. Man kristallisiert das m-Nitrobenzolbenzoylazimidol in kleinen Mengen aus heißem Alkohol möglichst schnell um. Nur bei sofortigem Abkühlen der eben gelösten Substanz scheiden sich schneeweiße, seidenglänzende Nadeln der Benzoylverbindung aus, die sofort abgesaugt, mit wenig Äther zur Entfernung von Benzoesäureester gewaschen und im Exsikkator getrocknet werden.

0,1184 g gaben, mit CuO verbrannt, 20,7 ccm N bei 755 mm und 19°

	Berechnet für $C_{13}H_8O_4N_4$:	Gefunden:
N	19,72	19,96 %.

m-Nitrobenzolbenzoylazimidol schmilzt bei 160°—161°. In Alkohol zersetzt es sich schon in der Kälte allmählich in Benzoesäureester und m-Nitrobenzolazimidol. Die Verbindung ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

m-Nitrobenzolacetylazimidol.

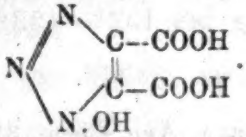
Suspendiert man 3 g m-Nitrobenzolazimidolnatrium in wasserfreiem Äther und kocht nach Zusatz von 1,3 g Acetylchlorid am Rückflußkühler, so wandelt sich nach kurzer Zeit das rote m-Nitrobenzolazimidolnatrium in einen weißen Körper um. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser aus, um Chlornatrium zu entfernen. Da der Körper bei den Versuchen, ihn aus Alkohol umzukristallisieren, zum größten Teile spontan in Essigäther und m-Nitrobenzolazimidol zerfällt, so mußte wegen der Unlöslichkeit in anderen Lösungsmitteln von der weiteren Untersuchung Abstand genommen werden.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf m-Nitrobenzolazimidol.

5 g m-Nitrobenzolazimidol wurden mit 15 ccm Jodwasserstoff 3 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 140°—150° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich der Röhreninhalt verschmiert. Durch Alkohol oder Äther wird aus dieser Masse nur Jod extrahiert. Aus dem schwarz-kohligen Rückstand gelang es nicht eine einheitliche Verbindung zu isolieren.

Oxydation des m-Nitrobenzolazimidols mit Kaliumpermanganat.

Azimidoläthylendicarbonsäure[1]),



[1]) Zincke u. Schwarz, Ann. Chem. 311, 336 (1900).

Bei der Darstellung dieser Säure benutzte ich im wesentlichen die Angaben von Zincke und Schwarz[1]), welche die Azimidoläthylendicarbonsäure aus Benzolazimidol dargestellt haben.

5 g m-Nitrobenzolazimidol werden in verdünnter Kalilauge gelöst und 30 g Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung zugefügt. Nach viertägigem Stehen, während dessen man täglich auf dem Wasserbade einige Stunden lang erhitzt, ist der größte Teil des Kaliumpermanganates verbraucht. Kräftiges Umschütteln während des Erhitzens befördert den Verlauf der Reaktion.

Ist die Oxydation beendet, so vervollständigt man die Entfärbung mit Alkohol und filtriert vom ausgeschiedenen Braunstein ab. Das Filtrat wird mit verdünnter Salpetersäure eben angesäuert und mit Silbernitratlösung gefällt. Azimidoläthylendicarbonsaures Silber, $C_4HO_5N_3Ag_2 + H_2O$ [2]), fällt als voluminöser Niederschlag, beim Erhitzen in verdünnter Salpetersäure löslich, aus; es kristallisiert aus dieser Lösung beim Abkühlen in weißen Nädelchen. Das Silbersalz zeigte die angegebenen Eigenschaften: Es färbte sich am Licht allmählich dunkel und zersetzte sich beim Erwärmen explosionsartig. Weiter wurde nach dem angegebenen Verfahren das getrocknete Silbersalz mit etwa berechneter Menge Salzsäure mäßig erwärmt, vom abgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert und im Vakuum das Filtrat stark eingeengt. Beim Erkalten fiel Azimidoläthylendicarbonsäure in schönen, weißen Kristallen aus. Die aus dem m-Nitrobenzolazimidol erhaltene Säure enthielt, wie die aus Benzolazimidol selbst gewonnene, zwei Moleküle Kristallwasser und schmolz darin bei 92°—93°. Bei längerem Erwärmen auf 60°—70° verlor, wie ich fand, die Säure allmählich ihr Kristallwasser; die letzten Reste desselben gingen erst bei 6—8 tägigem Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure weg. Wasserfrei schmolz die Säure unter starker Gasentwicklung bei 152°—153°.[3])

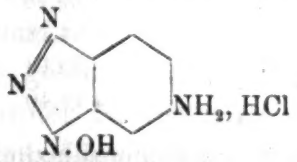
---

[1]) Zincke u. Schwarz, Ann. Chem. 311, 336 (1900).
[2]) Daselbst S. 339.
[3]) Zincke u. Schwarz geben den Schmelzpunkt über 150° an.

0,1596 g der wasserfreien Säure gaben, mit CuO verbrannt, 34 ccm N bei 763 mm und 20°.

	Berechnet für $C_4H_3O_5N_3$:	Gefunden:
N	24,28	24,46 %.

Salzsaures m-Amidobenzolazimidol,



5 g m-Nitrobenzolazimidol werden in 30 g konzentrierter Salzsäure suspendiert und allmählich 10 g metallisches Zinn eingetragen. Zuerst beginnt eine lebhafte Einwirkung unter starker Wärmeentwicklung, so daß gekühlt werden muß. Man erwärmt auf dem Wasserbad, um alles Zinn in Lösung zu bringen. m-Nitrobenzolazimidol geht dabei ebenfalls mit gelber Farbe in Lösung. Man dampft in einer Porzellanschale zur Trockne, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen. Der Rückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen und mehrere Stunden lang in der Wärme mit Schwefelwasserstoff sorgfältig behandelt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird in einer Schale auf dem Wasserbade eingeengt. Hat die Flüssigkeit eine bestimmte Konzentration erreicht, so färbt sie sich intensiv rot. Nach völligem Eindampfen hinterbleibt ein mehr oder weniger rötlich gefärbter Rückstand. Dieser wird fein zerrieben und mit absolutem Alkohol aufgekocht; die Flüssigkeit färbt sich tiefrot und wird noch heiß von dem ungelöst gebliebenen salzsauren m-Amidobenzolazimidol abgesaugt; letzteres selbst wird auf Ton abgepreßt. Das Auskochen mit Alkohol und Abpressen wird so oft wiederholt, bis sich die Substanz in Wasser fast ohne Rotfärbung löst.

Dasselbe salzsaure m-Amidobenzolazimidol erhält man, wenn man m-Nitrobenzolazimidoläthyläther unter denselben Bedingungen, wie es eben für die nicht äthylierte Substanz beschrieben wurde, reduziert.

I. 0,1276 g gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,1838 g CO_2 und 0,0480 g H_2O.

0,1094 g gaben, mit CuO verbrannt. 29,1 ccm N bei 747 mm und 18°.

0,1856 g gaben 0,1456 g AgCl.

I. 0,1095 g gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,1575 g CO_2 und 0,0413 g H_2O.
0,1080 g gaben, mit CuO verbrannt, 28,2 ccm N bei 752 mm und 15°.

	Berechnet für $C_6H_7ON_4Cl$:	Gefunden: I.	II.
C	38,62	39,18	39,22 %
H	3,75	4,18	4,19 „
N	30,02	30,18	30,25 „
Cl	19,03	19,40	— „.

Reines salzsaures m-Amidobenzolazimidol zeigt rosa Farbe und schmilzt unter Verkohlen bei 220°. Die Substanz ist spielend löslich in Wasser, sehr schwer in Benzol, Ligroin und absolutem Alkohol. Wird die wäßrige Lösung des salzsauren m-Amidobenzolazimidols mit Silbernitratlösung versetzt, so scheidet sich zuerst Chlorsilber, dann nach einigem Stehen eine gallertartige Masse ab. Ein analoges Verhalten zeigt das salzsaure Azimidoamidobenzol [1]), $N_3H.C_6H_3NH_2$, HCl. Die Chlorbestimmung muß deshalb nach Carius ausgeführt werden.

Neutralisiert man die konzentrierte wäßrige Lösung des salzsauren m-Amidobenzolazimidols genau mit Natronlauge oder Ammoniak, oder versetzt man mit Natriumacetat, so färbt sich die Flüssigkeit wohl rot, es tritt aber keine Ausscheidung ein. Beim Einengen oder Stehen scheiden sich dunkelgefärbte, schmierige Flocken ab.

Verhalten des salzsauren m-Amidobenzolazimidols gegen Natriumnitrit.

$N_3OH.C_6H_3N:NC_6H_2NH_2.N_3OH$ (?)

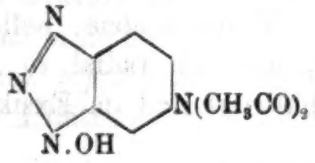
Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorhydrates mit Natriumnitritlösung, so fällt namentlich bei Gegenwart von Natriumacetat nach kurzer Zeit ein violett gefärbter Körper aus. Durch Erwärmen desselben mit etwas salzsaurem m-Amidobenzolazimidol in Eisessig wurde keine Veränderung bewirkt. Der Körper, welcher also wohl in ähnlicher Weise entsteht, wie aus m-Phenylendiamin Triamidoazobenzol, und

[1]) Zincke, Ann. Chem. 311, 292, Anm. 16 (1900).

schon ein Azofarbstoff ist, löst sich in Alkalien mit roter Farbe und ist durch Säuren wieder fällbar. Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln wird er nicht aufgenommen und konnte daher noch nicht genauer untersucht werden.

Salzsaures m-Amidobenzolazimidol läßt sich aber in normaler Weise diazotieren, wenn die Lösung sehr stark sauer gehalten wird. Die Diazolösung wird eventuell filtriert und mit wäßriger Resorcinlösung geschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dunkelbraunroter Niederschlag ab. Derselbe konnte, da er in indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich war, nicht gereinigt werden. In Alkalien löst er sich mit bordeauxroter Farbe, auf Zusatz von Säuren scheidet er sich wieder ab, wobei die Farbe etwas heller wird.

m-Diacetylamidobenzolazimidol,



6 g salzsaures m-Amidobenzolazimidol werden 2—3 mal mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad in einer Schale unter tüchtigem Umrühren zur Trockne eingedampft. Es bleibt eine gelblich gefärbte Masse zurück, die mit wenig Eisessig ganz kurze Zeit erwärmt wird. In Eisessig lösen sich die Verunreinigungen mit einem kleinen Teil der Substanz, die durch diese Behandlung verseift wird. Nach dem Absaugen wird das nunmehr kaum gefärbte Diacetylderivat auf Ton abgepreßt und mehrere Tage lang im Exsikkator über Kali aufbewahrt.

I. 0,1577 g gaben, mit CuO verbrannt, 33 ccm N bei 740 mm und 15°.

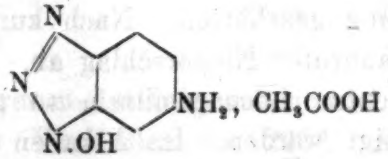
II. 0,0932 g gaben, mit CuO verbrannt, 19,4 ccm N bei 748 mm und 15°.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_4$:	Gefunden: I.	II.
N	23,93	23,85	24,00 %.

m-Diacetylamidobenzolazimidol ist nur unter Zersetzung löslich; es ist kaum löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Wasser; es löst sich dagegen in Eisessig bezw. verdünnter

Essigsäure in der Hitze leichter; bei diesem Vorgange bildet sich essigsaures m-Amidobenzolazimidol. m-Diacetylamidobenzolazimidol schmilzt unter Rotfärbung und Zersetzung. Der Schmelzpunkt selbst schwankt ziemlich bedeutend, er liegt bei ca. 202°.

Essigsaures m-Amidobenzolazimidol,



3 g m-Diacetylamidobenzolazimidol werden mit konzentrierter Essigsäure erhitzt, wobei die Diacetylverbindung in Lösung geht; eventuell wird vom Ungelösten abfiltriert. Setzt man zu dieser Flüssigkeit sehr viel Wasser, so kristallisieren im Verlauf von 1—2 Tagen schöne, hell- bis dunkelrosa gefärbte Prismen aus, die sich radial zu Büscheln vereinigen. Dieselben werden abfiltriert und im Exsikkator über Kali getrocknet.

Rascher erhält man essigsaures m-Amidobenzolazimidol, wenn man 5 g salzsaures m-Amidobenzolazimidol mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid und 2,5 g wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit 200—300 ccm Wasser versetzt. Man erhält dann essigsaures m-Amidobenzolazimidol in prächtigen, diamantglänzenden Prismen.

I. 0,1303 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,2162 g CO_2 u. 0,0633 g H_2O.
0,1163 g gaben, mit CuO verbrannt, 26,2 ccm N bei 764 mm und 14°.

II. 0,1001 g gaben, mit CuO verbrannt, 0,1676 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.
0,1135 g gaben, mit CuO verbrannt, 26,3 ccm N bei 767 mm und 20°.

III. 0,1175 g gaben, mit CuO verbrannt, 27 ccm N bei 766 mm und 18°.

	Berechnet für $C_8H_{10}O_3N_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	45,71	45,26	45,66	— %
H	4,77	5,39	5,56	— „
N	26,66	26,65	26,74	26,75 „.

Essigsaures m-Amidobenzolazimidol verpufft, ohne vorher zu schmelzen, bei 235°—236° unter Bildung brauner Dämpfe. Die Verbindung ist in Alkohol in der Wärme unter Gelbfärbung der Flüssigkeit löslich, weiterhin löst sie sich in Wasser beim Kochen, ebenso etwas in Benzol, dagegen nicht in Ligroin und Äther.

Verhalten von Alkalien und von Hydrazinhydrat gegen 1,2,4,6-Trinitrophenylhydrazin.

Das nach dem von Curtius und Dedichen[1]) angegebenen Verfahren dargestellte 1,2,4,6-Trinitrophenylhydrazin löst sich leicht in Kali-, Natronlauge oder Ammoniak mit tiefroter Farbe. Nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde angesäuert; es fielen nach längerer Zeit kleine Mengen eines dunkelbraunen, nicht kristallisierten Körpers aus, der sich als in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich erwies. Die Substanz zeigte keine explosiven Eigenschaften, wie solche für ein Dinitrobenzolazimidol in erhöhtem Maße zu erwarten waren.

Es wurde nun versucht, Dinitrobenzolazimidol nach demselben Verfahren zu gewinnen, das beim m-Nitrobenzolazimidol zum Ziel geführt hatte. 6 g Trinitrophenylhydrazin wurden in absolutem Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 8 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade erhitzt. Schon beim Zubringen des Hydrazinhydrates färbte sich 1,2,4,6-Trinitrophenylhydrazin schwarz, ohne dann beim Erwärmen in Lösung zu gehen. Nach zweistündigem Erhitzen wurde abfiltriert; es gelang nicht, aus dem humusähnlichen Produkt durch Kochen mit Alkohol und Tierkohle einen Körper zu isolieren. Auch in anderen Mitteln, ebenso wie in Alkalien, erwies sich die Substanz unlöslich. Die Versuche wurden mit wechselnden Mengen alkoholischen Hydrazinhydrates wiederholt; jedesmal bildeten sich humusartige, dunkel gefärbte Produkte.

1,2,4,6-Trinitrophenylhydrazin löste sich in wäßrigem Hydrazinhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Rotfärbung und Erwärmen der Flüssigkeit. Wird nun sofort

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 271 (1894); Purgotti, Gazz. chim. 24, I 112, 571 (1894).

Eisessig zugesetzt, so fällt unverändertes 1, 2, 4, 6-Trinitrophenylhydrazin wieder aus.

Werden aber 4 g Trinitrophenylhydrazin in überschüssigem wäßrigen Hydrazinhydrat gelöst und nun 5 Stunden lang bei 60°—70° erwärmt, so tritt starke Stickstoffentwicklung ein; nach dem Ansäuern fällt im Verlauf von einigen Stunden ein dunkelbrauner, nicht kristallisierter Körper aus, der in indifferenten Mitteln wie in Alkalien unlöslich war. Die Substanz verpuffte beim Erhitzen nicht.

Endlich wurden 1,37 g 1, 2, 4, 6-Trinitrophenylhydrazin mit reinem Hydrazinhydrat zusammengebracht, wobei unter starker Wärmeentwicklung beim Umschütteln Lösung eintrat; die Flüssigkeit ist tief rot gefärbt. Während des einstündigen Kochens trat starke Stickstoffentwicklung, auch Geruch nach Stickstoffwasserstoff auf. Wurde dann mit Wasser verdünnt und angesäuert, so fiel ein dunkel gefärbter Körper aus. Derselbe war wiederum unlöslich in Alkalien und indifferenten Mitteln. Die Ausbeute betrug 0,46 g. Da diese Substanz also keinesfalls Dinitrobenzolazimidol war, so wurde von ihrer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Beiträge zur Kenntnis der Thiazine;

von

R. Gnehm.

Die Absicht, weiteres Material zur Aufklärung der Beziehungen zwischen den Thiazinen und gewissen blauen Schwefelfarbstoffen zu beschaffen, gab Veranlassung zur Fortsetzung und Ausdehnung von Untersuchungen, die ich mit den Herren F. Kaufler, W. Schröter und E. Walder begonnen habe, und über deren Ergebnisse bereits kurze Mitteilungen erschienen sind.[1])

Unsere Bestrebungen richteten sich namentlich auf die Gewinnung substituierter Thiazine, welche Amidogruppen enthalten und Überführung dieser in Halogensubstitutionsprodukte und in Mercaptane. Es sollte dann festgestellt werden, ob und inwieweit die letzteren, bezw. die entsprechenden Disulfide der Thiazinreihe, die Charaktereigenschaften der Schwefelfarbstoffe zeigen.

Von den verschiedenen Wegen, die zur Erreichung des Zieles betreten werden konnten — z. B. Überführung passender substituierter Diamine in Thiazine nach bekannten Methoden;[2]) Nitrieren von Thiazinen;[3]) direkte Anlagerung von Ammoniak;[4]) — schien uns der zweite die besten Aussichten zu bieten.

Wir befaßten uns deshalb zunächst mit der Darstellung von nitrierten Thiazinen, von denen ein Repräsentant im sog. Methylengrün[3]) vorliegt. Dieses wurde seit jeher als Nitromethylenblau aufgefaßt, obwohl Beweise hierfür nicht veröffentlicht worden sind.

---

[1]) Gnehm u. Kaufler, Ber. **37**, 2617, 3032 (1904); **39**, 1016 (1906); Gnehm u. Schröter, dies. Journ. [2] **73**, 1 (1906); Gnehm u. Walder, Ber. **39**, 1020 (1906).

[2]) Bernthsen, Ann. Chem. **230** u. **251**.

[3]) D. R. P. 38979; Gnehm u. Walder, Ber. **39**, 1020 (1906).

[4]) Kehrmann, Ann. Chem. **322**, 1 (1902); Ber. **33**, 3294 (1900); Gnehm u. Kaufler, Ber. **39**, 1016 (1906).

Ich habe deshalb Herrn E. Walder veranlaßt, die Bildung von Methylengrün, bezw. das Verhalten von Methylenblau zu Salpetersäure und salpetriger Säure zu studieren, während die Herren A. Schindler und A. Schönholzer ähnliche Versuche in der Reihe der äthylierten und benzylierten Thionine aufnahmen.

Über die Resultate soll nachstehend berichtet werden.

I.

Über Derivate des Methylenblaus.

Bearbeitet mit Herrn **E. Walder.**[1])

Theoretischer Teil.

Als Ausgangsprodukt für die nachstehend beschriebenen Versuche diente Methylenblau. Dieses geht durch Behandeln mit salpetriger Säure in saurer Lösung in einen grünen Farbstoff, das Methylengrün, über, das, wie oben bemerkt, als ein Nitromethylenblau betrachtet wird.[2]) Diese Auffassung erhielt eine Stütze durch die Tatsache, daß es Nölting[3]) gelungen ist, den Farbstoff durch Salpetersäure in konzentriert schwefelsaurer Lösung aus dem Methylenblau zu erhalten.

Wir suchten zunächst zu beweisen, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure wirklich eine Nitro- und nicht eine andere Verbindung, z. B. ein Nitrosokörper, entsteht. Die Analyse reiner Salze (Nitrat, Bromhydrat), sowie die mit dem Bromhydrat ausgeführte quantitative Reduktion ergaben Resultate, die unzweifelhaft auf ein Nitroderivat hinweisen. Für den Reaktionsverlauf lassen sich zwei Erklärungen geben. Entweder wird die zunächst eintretende Nitrosogruppe durch die salpetrige Säure, die stets im Überschuß angewendet werden

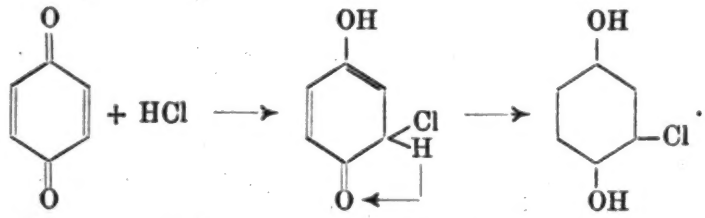
---

[1]) Auszug aus der Inaug.-Dissertation des Herrn Emil Walder: „Über Derivate des Methylenblaus". Zürich 1907.

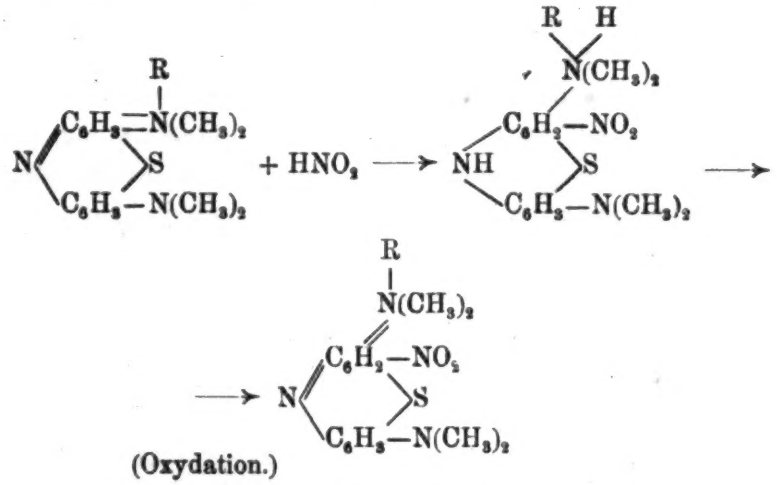
[2]) Georgievics, Lehrb. d. Farbenchemie. 1902, S. 244; Nietzki, Chemie der org. Farbstoffe, 1905; S. 210 u. a. m.

[3]) Nietzki, a. a. O.

muß, zur Nitrogruppe oxydiert[1]), oder es kann sich die salpetrige Säure an den Chinonring anlagern, wie sich z. B. HCl an Benzochinon unter Bildung von Monochlorhydrochinon anlagert:



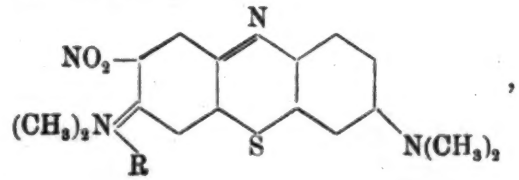
Dadurch entstünde ein Nitroleukokörper, der sofort zum Nitromethylenblau oxydiert wird:



(Oxydation.)

Welches Isomere entsteht, läßt sich auf Grund unserer Versuche nicht entscheiden.

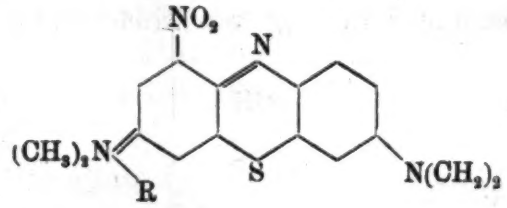
Schultz und Julius[2]) geben dem durch salpetrige Säure entstehenden Farbstoff die Formel:



[1]) Nach Orton [Ber. 40, 373 (1907)] ist bei der Nitrierung von Dialkylanilinen die Gegenwart von salpetriger Säure wesentlich. Die zunächst entstehende Nitrosoverbindung wird dadurch zur Nitroverbindung oxydiert.

[2]) Schultz u. Julius, Tabell. Übersicht d. künstl. org. Farbstoffe, 4. Aufl., 1902, Nr. 589.

dem von Nölting durch Nitrierung erhaltenen Produkt die Formel:

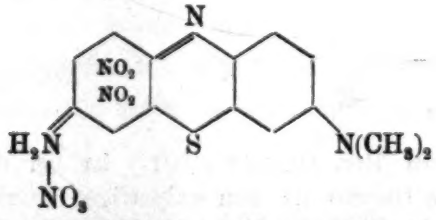


ohne Beweise dafür anzugeben.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, wurde versucht, durch gemeinsame Oxydation von o- und m-Nitrodimethylanilinchlorhydrat mit Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure Farbstoffe aufzubauen, doch ohne jeden Erfolg. Der Grund hierfür wird einerseits in der geringen Basizität dieser Nitrodimethylaniline, andererseits in der verminderten Reaktionsfähigkeit dieser Nitrokörper gegenüber einem Eingriff in der p-Stellung zu suchen sein, für welche Auffassung analoge Erscheinungen sprechen. (Unmöglichkeit des Aufbaues nitrierter Indamine; Nichtanwendbarkeit der Friedel-Craftsschen Reaktion auf Nitrokohlenwasserstoffe, erschwerte Kuppelung mit Nitrophenolen usw.).

Bei energischer Einwirkung von Salpetersäure auf Methylenblau entsteht, wie beim Äthylenblau (s. unten), ein Farbstoff, der sich in Wasser, Alkohol, Essigsäure usw. blaurot dichroitisch löst. Die Bildung erfolgt viel schwieriger, als die des Homologen, auch scheint die Einwirkung der Salpetersäure nicht bis zum Ersatz der $=N(CH_3)_2$-Gruppe durch die

Oximgruppe gegangen zu sein. Die Analysen stimmen auf ein Dinitrodimethylthioninnitrat:



und seine Bildung ist durch gleichzeitige Nitrierung und Oxydation zu erklären. Durch Oxydation werden ja sehr leicht Methylgruppen abgesprengt, wie z. B. der Übergang von

Methylenblau in Methylenazur zeigt, das nach den neueren Untersuchungen von Kehrmann[1]) ein Gemisch von asym. Dimethyl- und Trimethylthionin darstellt.

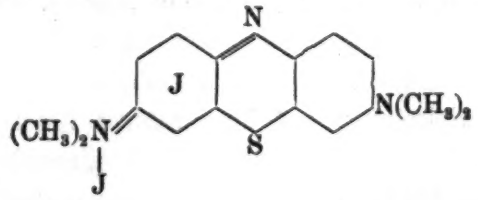
Für die Annahme eines Thioninderivates, im Gegensatz zu dem beim Homologen entstehenden Diäthylthionoloxim (siehe unten), spricht auch das Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure, auf deren Zusatz die Farbe in Grün umschlägt. Es müssen demnach zwei zur Salzbildung befähigte Amidogruppen vorhanden sein.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes durch quantitative Reduktion scheiterte an der geringen Löslichkeit des Körpers.

Der rote Körper läßt sich am besten mit Zink und Essigsäure reduzieren. Der zunächst entstehende blaugrüne Farbstoff geht weiter in seinen Leukokörper, über und kann aus diesem durch Oxydation leicht wieder gewonnen werden. In kristallisierter Form ließ er sich allerdings nicht erhalten. Es liegt in ihm wahrscheinlich ein acetyliertes Diamidodimethylthionin vor.

Wird Methylengrün mit Reduktionsmitteln behandelt, so geht es in das blaue Amidomethylenblau und dann in Amidoleukomethylenblau über[2]), das sich durch Oxydationsmittel leicht wieder zum Amidomethylenblau zurückverwandeln läßt.

Letzteres ist als primäres, aromatisches Amin diazotierbar. Die wenig beständige Diazolösung gibt mit Jodkalium ein Jodmethylenblau, das als Jodhydrat analysiert wurde:



und kuppelt mit β-Naphtol und ammoniakalischer R-Salzlösung; doch gelang es nicht, die violetten Thiazinazofarbstoffe von Zersetzungsprodukten zu befreien und in kristallisierte Form überzuführen.

Auch der Versuch, die NH_2-Gruppe durch Brom zu ersetzen, ergab ein negatives Resultat, da die Zersetzung der

[1]) Ber. 39, 1403 (1906).
[2]) Dies. Journ. [2] 73, 18.

Diazolösung schneller vor sich geht, als die Einwirkung des Cu_2Br_2.

Bei der Einwirkung von Kaliumxanthogenat (Leuckartsche Reaktion)[1]), von alkoholischem K_2S[2]) und von Cupronatriumthiosulfat[3]) auf die Diazoverbindung, zum Zwecke des Ersatzes der NH_2-Gruppe durch SH-, bezw. S_2-Gruppen, entstanden Produkte, denen die typischen Schwefelfarbstoffeigenschaften mangelten.

Bei den meisten dieser Reaktionen bildet sich vermutlich das Phenol; doch führten Versuche, durch Verkochen der Diazolösung die NH_2-Gruppe durch die OH-Gruppe zu ersetzen, zu einem Körper, dessen Analyse ein Atomverhältnis:

$$N : S : J = 3 : 1 : 1{,}5$$

ergibt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß durch das längere Erwärmen in ziemlich stark saurer Lösung Methylgruppen abgespalten werden; der hohe Jodgehalt könnte erklärt werden durch die Annahme eines anormalen Aminsalzes vom Typus:

$$XH\begin{matrix}NR_3\\NR_3\end{matrix},$$

wie solche von Werner[4]) und anderen beobachtet wurden.

Analoge Substitutionsprodukte sind am Tetraäthylthionin (s. unten) untersucht worden. Der Vergleich der Reaktionen in beiden Reihen ergibt folgendes:

Das Tetraäthylderivat ist bedeutend leichter substituierbar als das Methylderivat. Während das Methylengrün aus dem Methylenblau bei sehr abweichenden Versuchsbedingungen erhalten wird, und der blaurote, fluoreszierende Körper erst bei energischer Einwirkung von Salpetersäure entsteht, bedarf es beim Äthylenblau besonderer Vorsichtsmaßregeln, um die Reaktion auf der Stufe des Mononitroderivates festzuhalten. Durch direkte Einwirkung von Brom auf Äthylenblau entsteht ziemlich glatt das Monobromderivat, während aus dem Methylenblau wohl Produkte erhalten wurden, die kernbromiert waren und stets die gleiche Zusammensetzung zeigten, das Atom-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 41, 179 u. ff.
[2]) Klason, Ber. 20, 350 (1887).
[3]) Börnstein, Ber. 34, 3968 (1901).
[4]) Ber. 36, 147 u. ff. (1903).

verhältnis $Br_2 : S$ aber nie aufwiesen. Für das Verhältnis $N : Br : S = 3 : 1{,}4 : 1$ läßt sich keine Formel angeben. Sucht man bei höherer Temperatur zu bromieren, so machen sich Oxydationswirkungen geltend.

Experimenteller Teil.

Methylengrün.

Die ersten Versuche wurden nach den Angaben des Patentes der Höchster Farbwerke[1]) durchgeführt. Trotz langem Stehenlassen und zeitweisem Erwärmen auf dem Wasserbad blieb stets viel Methylenblau unverändert.

Bessere Resultate wurden erzielt durch Vermischen einer Lösung von 1 Teil (10 g) Methylenblau[2]) in 50 Tln. Wasser mit 1,6 Tln. $NaNO_2$ (Lösung 1 : 2) und langsamem Versetzen bei 0° mit 10 Tln. H_2SO_4 (66° Bé.), verdünnt mit dem gleichen Gewicht Wasser. Nach mehrtägigem Stehen, während dessen die Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt worden war, konnten 4,3 g methylenblaufreies Methylengrün als braunviolettes Pulver gewonnen werden.

Wie weitere Versuche gezeigt haben, erfolgt die Methylengrünbildung noch bei bedeutend geringerer Säuremenge (3,5 Tle. H_2SO_4 auf 1 Tl. Methylenblau).

Das Methylengrün kann in besser ausgebildeten Kristallen erhalten werden, wenn die Schwefelsäure durch Salpetersäure ersetzt wird. Die Nitritmenge läßt sich ohne Einfluß auf das entstehende Produkt oder die Umwandlungsdauer von 1,5 bis 3 Tln., auf 1 Tl. Blau, variieren. Als günstige Konzentration hat sich eine Lösung von 1 Tl. Methylenblau in 50 Tln. Wasser erwiesen. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen ist die Abscheidung des Grüns, die sich wegen der leichten Verharzung nicht durch Eindampfen erzielen läßt, sehr gering. Es ist vorteilhaft, auf die mit $NaNO_2$ versetzte Methylenblaulösung die Säure zunächst bei niedriger Temperatur (0°—10°) und

---

[1]) D. R. P. 38979 (1886).

[2]) Für sämtliche Versuche diente als Ausgangsmaterial das „Methylenblau konzentr. zinkfrei."

dann bei gewöhnlicher Temperatur einwirken zu lassen. Gelegentliches schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad ist in einzelnen Fällen günstig. Für völlige Umwandlung des Blaus in Grün sind bei Anwendung von Nitrit und Schwefelsäure oder Salpetersäure 2—3 Tage nötig.

Die Hauptmenge des für die vorliegende Arbeit nötigen Methylengrüns wurde nach folgendem Ansatz dargestellt.

Eine Lösung von 20 g Methylenblau in 1 l Wasser wird mit 200 ccm einer Natriumnitritlösung (entsprechend 37 g $NaNO_2$) versetzt und auf 0° abgekühlt, wobei das Methylenblau fast quantitativ als kristallinischer, violettblauer Niederschlag, wahrscheinlich als Nitrit, ausfällt. Dazu läßt man 200 ccm Salpetersäure von 36° Bé zufließen, wobei man die Temperatur nie über 5°—8° steigen läßt. Dadurch läßt sich die Entwicklung von nitrosen Dämpfen auf ein Minimum einschränken. Die Umwandlung in Methylengrün vollzieht sich beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur in 2 Tagen; es fällt in Form bronzeglänzender, z. T. 2—3 mm langer, gut ausgebildeter Nädelchen aus. Die durchschnittliche Ausbeute beträgt 57—62 %, wobei der Dextringehalt des Methylenblaus nicht berücksichtigt ist. Mit ganz reinem Methylenblauchlorhydrat steigt die Ausbeute auf 80 %.

Aus den tief stahlblau gefärbten Mutterlaugen läßt sich durch Zusatz von Salzen nichts mehr gewinnen. Nach wochenlangem Stehen scheiden sich geringe Mengen grünschimmernder, verfilzter Nädelchen ab, die sich in Wasser ziemlich schwer mit roter (im durchfallenden Licht), bezw. stumpfviolettblauer Farbe (im reflektierten Licht) lösen. Dieser Körper scheint das Produkt einer tiefergehenden Einwirkung von Salpetersäure auf Methylenblau zu sein; er ist vielleicht eine Zwischenstufe zu dem später beschriebenen Dinitrodimethylthionin (s. unten). Statt mit Nitrit zu arbeiten, kann man eine mit Salpeter- oder Schwefelsäure angesäuerte 2prozent Methylenblaulösung durch Einleiten von N_2O_3 oder NO_2 in Grün überführen. Bei der Anwendung von NO_2 kann der Säurezusatz zum Methylenblau unterbleiben.

Ferner läßt sich Methylenblau im Laufe eines Tages in Methylengrün überführen, wenn man es in methyl- oder äthyl-

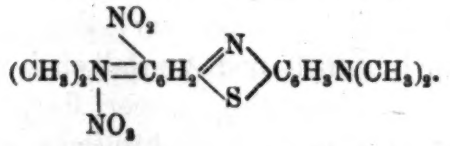
alkoholischer Lösung mit HNO_3 ausäuert und die gleiche Menge Amylnitrit zusetzt.

Die nach den angeführten Methoden erhaltenen Produkte zeigen alle dieselben Eigenschaften und Reaktionen.

Das reine Methylengrün stellt ein kristallinisches, dunkelgrünes, metallglänzendes Pulver dar, das sich in Wasser, schwerer in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform mit blaustichig grüner Farbe löst. Charakteristisch ist der ausgeprägte Dichroismus seiner Lösungen (grün und bordeauxrot). Methylengrün unterscheidet sich von Methylenblau hauptsächlich durch sein Verhalten gegen NH_3 und NaOH. Während eine Lösung von Methylenblau mit NH_3 (spez. Gew. 0,91) keine Veränderung zeigt, entfärbt sich Methylengrün in der Kälte rasch und fast vollständig unter Abscheidung violettbrauner Flocken. Die Lösung färbt sich beim Erwärmen unter teilweisem Verschwinden des Niederschlages violett. Ist das Grün noch mit Blau vermischt, so findet auf Zusatz von NH_3 keine völlige Entfärbung statt. (Diese Reaktion ermöglicht es, den Übergang des Blaus in Grün zu verfolgen.) Sodalösung wirkt ähnlich wie NH_3, nur langsamer. Methylengrün entfärbt sich auf Zusatz von kalter, 10prozent. NaOH sofort unter Abscheidung violettbrauner Flocken, die sich beim Erwärmen klar violettrot lösen, während Methylenblaulösungen unter gleichen Bedingungen erst nach ca. 16 Stunden unter Bildung eines braunen Niederschlages entfärbt werden. Natriumacetat reagiert nicht mit Methylengrün. H_2SO_4 von 66° Bé., HNO_3 (spez. Gew. 1,4) und konz. HCl bilden mit Methylengrün olivgrüne Lösungen, die auf Wasserzusatz z. T. wieder blaugrün werden. Eine salzsaure Lösung von $SnCl_2$ bewirkt sofortige Entfärbung. Aus Methylengrünlösungen fällt auf Zusatz von KJ oder HJ das in Wasser sehr schwer lösliche Jodhydrat aus, das unter dem Mikroskop schwarzblaue Nädelchen mit violett durchscheinenden Kanten zeigt. In Alkohol ist es etwas leichter löslich. K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ fällen das in Wasser fast unlösliche Chromat als violette Flocken aus. Aus nicht zu verdünnten Methylengrünlösungen kristallisiert auf Zusatz von $HgCl_2$ das $HgCl_2$-Doppelsalz in wohl ausgebildeten, flachen, durchscheinenden, federförmig angeordneten Nadeln aus. Bei längerem Erwärmen

der wäßrigen Methylengrünlösungen geht die grüne Nuance in ein Stahlblau über. Vielleicht werden dabei Methylgruppen abgespalten.

Methylengrünnitrat,



Das schön kristallisierte, zum größten Teil aus Nitrat bestehende Rohprodukt wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus der 30fachen Menge Wassers von 40°—50° unter Zusatz von je 5 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,18) (auf 2 g Farbstoff) gereinigt, die Kristalle mit etwas Alkohol und Äther gewaschen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum analysiert.

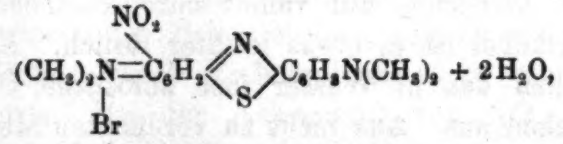
Das Nitrat enthält kein Kristallwasser.

1. 0,2666 g Substanz gaben 0,1597 g $BaSO_4$.
2. 0,2996 g Substanz gaben 0,1823 g $BaSO_4$.
3. 0,1729 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 27,8 ccm N bei 18° und 720 mm Druck.
4. 0,1079 g Substanz gaben, mit einer Mischung von CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, 17,9 ccm N bei 24,2° und 726,2 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}N_4O_2SNO_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	
S	8,19	8,23	8,35	—	—	%
N	17,90	—	—	17,54	17,70	„.

Da zur Konstitutionsermittelung, besonders zur quantitativen Reduktion, ein Salz mit sauerstoff- und stickstofffreiem Anion benötigt wurde, und die Halogensalze der Thiazinfarbstoffe im allgemeinen durch gutes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet sind, wurde das

Bromhydrat,



dargestellt. 5 g Grünrohprodukt wurden 1:35 in Wasser von 50°—60° gelöst, die Lösung filtriert und mit 5 g KBr in konzentrierter Lösung versetzt. Die ausgefallenen Kristalle

wurden zweimal aus Wasser, unter Zusatz von verdünnter, farbloser Bromwasserstoffsäure, zuletzt aus reinem Wasser umkristallisiert, die Kristalle nach dem Waschen mit Eiswasser lufttrocken zur Analyse verwendet. (Das Bromhydrat verwittert im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$). Das Bromhydrat stellt, wie das Nitrat, ein olivgrünes, schwach metallglänzendes Pulver dar, das, wie durch das Mikroskop zu erkennen, aus kurzen Prismen besteht.

1. 0,3326 g lufttrockene Substanz gaben nach je dreistündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad bei 35—40 mm 0,0276 g Wasser ab.

2. 0,1293 g, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, gaben 15,2 ccm N bei 18,8° und 720,1 mm.

3. 0,3454 g Substanz ergaben 0,1809 g $BaSO_4$.

4. 0,3135 g Substanz ergaben 0,1360 AgBr.

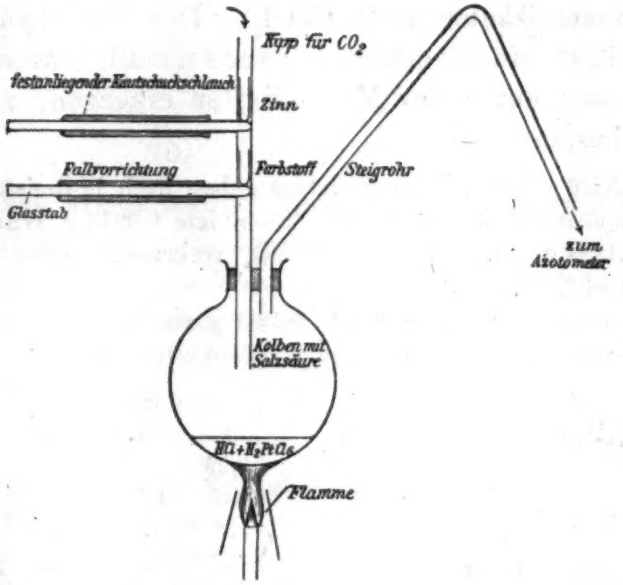
	Berechnet für $C_{16}H_{17}N_4O_2SBr + 2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	
H_2O	8,09	8,29	—	—	—	%
N	12,59	—	12,80	—	—	„
S	7,21	—	—	7,19	—	„
Br	17,96	—	—	—	18,45	„.

Die Prüfung auf eine allfällig vorhandene NO-Gruppe (durch Erwärmen des reinen Farbstoffes in alkoholischer Lösung mit Anilin und in wäßriger Lösung mit Anilinchlorhydrat oder durch Behandlung mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure) ergab ein negatives Rgsultat.

Der Beweis für die Anwesenheit einer NO_2-Gruppe im Methylengrün konnte durch quantitative Reduktionsversuche unter Anwendung von Zinn und Salzsäure erbracht werden. Zu diesem Zwecke wurde der Farbstoff in einem Kölbchen (s. umstehende Skizze) mit ca. 20 ccm 15—20 prozent. Salzsäure, der zur leichteren Lösung des Zinns 1 ccm einer ganz verdünnten H_2PtCl_6-Lösung (1 ccm 10 prozent. Lösung auf 100 ccm verdünnt) beigefügt war, übergossen. Nach Verdrängung der Luft mittelst luftfreier Kohlensäure, gelangte durch eine Fallvorrichtung das Zinn, dessen Reduktionswert genau bestimmt worden war, ins Gefäß, und zwar in solcher Menge, daß der Vorgang gemäß der Gleichung:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

verlaufen mußte. Der entwickelte Wasserstoff wurde in einem Azotometer über 40 prozent. Kalilauge aufgefangen. — Die Reduktion nahm jeweils ca. 2 Stunden in Anspruch.



1 g des verwendeten Zinns entwickelt im Mittel aus einer Reihe von Versuchen: 190,24 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm).

$C_{16}H_{17}N_3(NO)SBr$ braucht zur vollständigen Reduktion 3 . H_2 oder 0,1 g Farbstoff (wasserfrei) braucht als Nitrosokörper theoretisch 17,08 ccm H.

$C_{16}H_{17}N_3(NO_2)SBr$ braucht zur vollständigen Reduktion 4 . H_2 oder 0,1 g Farbstoff (wasserfrei) braucht als Nitrokörper theoretisch 21,88 ccm H.

I. Versuche mit im Vakuumexsikkator getrocknetem Bromhydrat mit 2,96 % Wassergehalt.

1. Angewandt 0,1017 g Farbstoff und 0,2572 g Sn, entsprechend 48,92 ccm H (0°, 760 mm).

Überschüssiger Wasserstoff:

33,8 ccm H bei 25,3° und 730,3 mm = 28,63 ccm H (0°, 760 mm).
Zur Reduktion verbraucht = 20,29 ccm H (0°, 760 mm).

2. Angewandt 0,1027 g Farbstoff und 0,2572 g Sn, entsprechend 48,92 ccm H (0°, 760 mm).

Überschüssiger Wasserstoff:

33,1 ccm H bei 25° und 729,3 mm = 28,16 ccm H (0°, 760 mm).
Zur Reduktion verbraucht = 20,76 ccm H (0°, 760 mm).

Also wurden verbraucht für 0,1 g wasserfreien Farbstoff:

1. 20,57 ccm H, 2. 20,83 ccm H.

II. Versuche mit lufttrockenem Bromhydrat mit 8,29 % Wassergehalt.

1. Angewandt 0,1015 g Farbstoff und 0,2504 g Sn, entsprechend 47,64 ccm H (0°, 760 mm).

Überschüssiger Wasserstoff:
32,6 ccm H bei 17,6° u. 720,6 mm = 27,56 ccm H (0°, 760 mm).
Zur Reduktion verbraucht: 20,08 ccm H (0°, 760 mm).

2. Angewandt 0,1169 g Farbstoff und 0,2512 g Sn, entsprechend 47,79 ccm H (0°, 760 mm).

Überschüssiger Wasserstoff:
29,2 ccm H bei 18° und 726,8 mm = 25,64 ccm H (0°, 760 mm).
Zur Reduktion verbraucht: 22,15 ccm H (0°, 760 mm).

Also wurden verbraucht für 0,1 g wasserfreien Farbstoff:
1. 21,57 ccm H, 2. 20,66 ccm H.

Die gefundenen Werte stimmen auf ein Nitroderivat. (Der etwas zu niedrige Reduktionswert rührt wohl daher, daß es nie gelingt, völlig luftfreie CO_2 zu bekommen.)

Um die Stellung der NO_2-Gruppe zu bestimmen, wurde versucht, das Methylengrün durch gemeinsame Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure und o-, bezw. m-Nitrodimethylanilin zu gewinnen, doch ohne Erfolg.

Versuche zur Darstellung des Methylengrüns mit Salpetersäure führten zu wenig befriedigenden Resultaten. Eine 11prozent. Salpetersäure, wie sie bei der Darstellung des Methylengrüns mit $NaNO_2$ gebraucht wurde (s. oben), wirkt auf Methylenblau, selbst nach 2—3 Tagen, nicht ein. In essigsaurer Lösung[1]) gelingt die Nitrierung mit Salpetersäure von 36° Bé. bei ca. 80°—82°; doch sind die Ausbeuten gering und die Reinigung schwierig. Versuche nach den Angaben des D.R.P. 59220 (für Nitrierung von Fuchsin und Methylviolett) lehrten, daß sich auch bei der Nitrierung in schwefelsaurer Lösung Methylengrün bildet, aber in so stark verunreinigtem Zustande, daß die Isolierung nicht gelingt; die Reaktion geht ohne Zweifel zum Teil weiter. Auch die Anwendung von $NaNO_2$ und $FeCl_3$ nach Matuschek[2]) hatte keinen Erfolg.

---

[1]) Grandmougin u. Walder, Z. f. Farbenindustrie, 5. Jahrg. S. 286.
[2]) Chem. Ztg. 1905, 115.

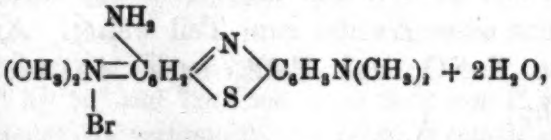
Amidomethylenblau.

Zur Darstellung des Amidomethylenblaus wurde das Methylengrünbromhydrat verwendet. Am besten reduziert man mit Zinkstaub und Essigsäure. Wird mit Zinn oder Zink und einer Mineralsäure reduziert, so scheiden sich immer ölige Produkte ab, die zwar durch viel heißes Wasser in Lösung gebracht werden können, bei der Oxydation mit Eisenchlorid aber wieder ausfallen, sich der Oxydation entziehen und das ganze Produkt verschmieren.

Obschon sich die Reduktionsflüssigkeit beim Stehen an der Luft rasch bläut, geht die Oxydation zum Farbstoff mit Luftsauerstoff doch sehr langsam von statten. Am besten oxydiert man mit Eisenchlorid, das in berechneter Menge, in verdünnter Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur angewendet wird.

15 g Methylengrünbromhydrat, gelöst in einem Liter Wasser, werden mit 75 ccm 50 prozent. Essigsäure, unter fortwährendem Umrühren portionsweise mit Zinkstaub versetzt, bis sich die Lösung entfärbt hat. Es sind hierfür, je nach der Beschaffenheit des Zinkstaubs, 42—50 g nötig. Ist dieser Punkt erreicht, so wird vom überschüssigen Zinkschlamm, der noch vom Leukokörper enthält, abfiltriert, der Rückstand mit verdünnter Essigsäure ausgekocht und die vereinigten Filtrate mit der berechneten Menge sublimierten Eisenchlorids (22,2 g in 5—7 prozent. Lösung) oxydiert. Durch langsamen Zusatz von Bromkalium fällt das kristallinische Bromhydrat fast quantitativ aus. Die Ausbeute beträgt 12—14,5 g. Das noch etwas zinkhaltige Produkt wird durch einmaliges Umfällen mit KBr zinkfrei gewonnen. Die Ausbeuten sind am günstigsten, wenn man nicht zu große Mengen, also nicht mehr als 10—15 g Grün auf einmal, reduziert. Zur Darstellung des reinen

Bromhydrats,



wurde das zinkfreie Rohprodukt in heißem Wasser (1:30) gelöst, die Lösung filtriert und, auf je 2 g (Rohprodukt), mit

12 ccm 20 prozent. KBr-Lösung versetzt. Die erhaltenen Kristalle wurden nochmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Bromkaliumlösung umkristallisiert. Das Amidomethylenblaubromhydrat kristallisiert sehr langsam in olivengrünen messingglänzenden Kristallen aus, die mit 70 prozent., dann 95 prozent. Alkohol, zuletzt mit Äther gewaschen und lufttrocken zur Analyse verwendet wurden.

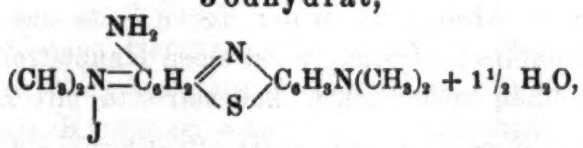
1. 0,2622 g, im siedenden Wasserbad bei 40 mm zu konstantem Gewicht erhitzt, ergaben 0,0236 g H_2O.
2. 0,1214 g Substanz, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, ergaben 14,8 ccm N bei 17,5° und 722,3 mm.
3. 0,2583 g Substanz, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, ergaben 32,0 ccm N bei 17,5° und 713 mm.
4. 0,1442 g Substanz, mit CuO verbrannt, ergaben 17,2 ccm N bei 17,5° und 717,5 mm.
5. 0,2748 g Substanz ergaben 0,1559 g $BaSO_4$.
6. 0,3450 g Substanz ergaben 0,1558 g AgBr.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_4SBr + 2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	6.	
H_2O	8,68	9,00	—	—	—	—	—	%
N	13,50	—	13,37	13,44	13,08	—	—	„
S	7,72	—	—	—	—	7,79	—	„
Br	19,26	—	—	—	—	—	19,21	„.

Auch hier zeigte sich, wie beim Methylengrün, daß die Stickstoffbestimmungen mit Kupferoxyd — ohne Zusatz an $PbCrO_4$ — immer zu niedrige Werte ergeben. Deshalb wurden alle weiteren mit Hilfe eines Gemisches von CuO mit $PbCrO_4$ ausgeführt. Die gleiche Beobachtung machten auch Gnehm und Schröter[1]) anläßlich der Analyse des Amidoleukomethylenblaus.

Wie beim Methylengrün, so fällt aus Amidomethylenblaulösungen auf Zusatz von KJ das schwer lösliche

Jodhydrat,



als mattolivgrünes Kristallpulver aus, das, aus viel heißem Wasser umkristallisiert, unter dem Mikroskop lange, dünne, violettdurchscheinende Nädelchen darstellt.

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 18.

1. 0,3994 g Substanz, im siedenden Wasserbad bei 40 mm zu konstantem Gewicht gebracht, ergaben 0,0239 g Wasser.
2. 0,1102 g Substanz ergaben 12,2 ccm N bei 16,7° und 720 mm.
3. 0,3027 g Substanz ergaben 0,1595 g $BaSO_4$ und 0,1565 g AgJ.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_4SJ + 1^1/_2 H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	
H_2O	5,96	5,98	—	—	%
N	12,37	—	12,15	—	„
S	7,07	—	—	7,24	„
J	28,01	—	—	27,95	„.

Das Amidomethylenblau löst sich in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Eisessig, schwerer in Aceton und Chloroform, und ist unlöslich in Äther. Die Lösungen sind konzentriert violettstichigblau, verdünnt reinblau, wie Methylenblaulösungen, und zeigen, wie diese, schwachrote Fluorescenz. Amidomethylenblau färbt Seide und tannierte Baumwolle etwas kräftiger und violettstichiger als Methylenblau.

Mit konzentrierter H_2SO_4 geht die Farbe unter Vertiefung in Violett und dann in Olivgrün über; Verdünnen mit Wasser stellt die ursprüngliche Nuance wieder her. HNO_3 (spez. Gew. 1,4) erzeugt ein Grauviolett und weiter eine dichroitische Lösung. Mit konzentrierter HCl wird die Lösung tief violett. Mit 10 prozent. NaOH werden Amidomethylenblaulösungen zunächst violett, bei längerem Stehen scheidet sich unter fast völliger Entfärbung ein violettbrauner Niederschlag aus. NH_3 wirkt ähnlich, nur langsamer. Eine salzsaure Lösung von $SnCl_2$ entfärbt sofort. $K_2Cr_2O_7$ fällt quantitativ das Chromat als blauschwarzen Niederschlag aus. $HgCl_2$ bewirkt erst bei wesentlich größerer Konzentration als beim Methylenblau eine violette Fällung, die aber im Gegensatz zu den meisten anderen hier beschriebenen Thiazinen nicht quantitativ ist.

Die wäßrige und äthylalkoholische Lösung zeigt im Spektroskop starke Absorption in der linken Seite des Spektrums; die amylalkoholische Lösung weist einen Hauptstreifen mit $\lambda = 647{,}5$ und einen undeutlichen Nebenstreifen mit $\lambda = 578$ auf.

Diazotierung von Amidomethylenblau und Versuche zum Ersatz der NH_2-Gruppe durch andere Atome und Atomgruppen.

Das Amidomethylenblau wurde in Form des Bromhydrates stets in wäßriger, ziemlich verdünnter Lösung (1:70) angewendet,

diese mit 3 Grammäquivalent Schwefelsäure (als 10 prozent. Säure) angesäuert und mit 1 Mol. Natriumnitrit (10 g zu 50 ccm gelöst) diazotiert. Dabei geht die blaue Farbe in ein graustichiges Violett über. Diese Diazolösung ist sehr unbeständig; sie entwickelt bei kürzerem Stehen, selbst bei niedriger Temperatur, Stickstoff, wobei die Farbe durch Bildung von Oxymethylenblau usw. nach Blau zurückgeht. Daher haben nur rasch verlaufende Reaktionen Aussicht auf Erfolg. Versuche, nach Hantzsch und Jochum[1]) mit Amylnitrit in Eisessiglösung zu diazotieren, mußten, der zu geringen Löslichkeit in kaltem Eisessig wegen, aufgegeben werden.

Versuche zur Darstellung von Thiazinazofarbstoffen.

1. Mit R-Salz.

Läßt man diazotiertes Amidomethylenblau in ammoniakalische R-Salzlösung einfließen, so schlägt die Farbe sofort in ein tiefes Grauviolett um und eine geringe Stickstoffentwicklung setzt ein. Der sehr leicht lösliche Azofarbstoff läßt sich nicht abscheiden; auf Zusatz von viel Na_2SO_4 fällt nur ein geringer, stark mit blauen Zersetzungsprodukten (Oxymethylenblau?) vermischter dunkler Niederschlag aus. Das Verhalten des Farbstoffgemisches läßt sich auf färberischem Wege feststellen. Tannierte Baumwolle und Seide (letztere auch in essigsaurem Bad) ziehen den blauen basischen Thiazinfarbstoff aus, der violette Azofarbstoff bleibt im Bade gelöst. Seide und Wolle ziehen aus schwefelsaurem Bad den violetten Azofarbstoff aus, während der blaue Thiazinfarbstoff im Bade zurückbleibt. Der durch Kuppeln mit R-Salz erhaltene Thiazinazofarbstoff verhält sich also als Säure-Farbstoff.

2. Mit β-Naphtol.

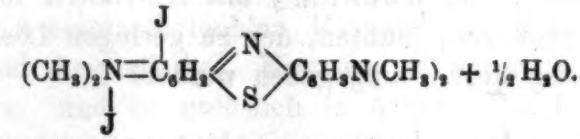
Verschiedene Versuche zur Isolierung dieses Kupplungsproduktes mißlangen. Das β-Naphtol wurde in Alkohol gelöst und die Kupplung wegen der Alkaliempfindlichkeit der Thiazine bei Gegenwart von Ammoniak vorgenommen, nachdem die freie Mineralsäure der Diazolösung durch die berechnete Menge Soda neutralisiert worden war. Der Azofarbstoff, der

[1]) Ber. 34, 3338 (1901).

sich schwer mit trüb violettblauer Farbe in Wasser und mit prächtig rotvioletter in konzentrierter H_2SO_4 löst, fällt bald harzig, bald schlammig aus; alle Reinigungsversuche blieben erfolglos.

Auch mit Dimethylanilin in essigsaurer Lösung scheint sich ein grünblauer Azofarbstoff zu bilden; doch schlugen die Versuche zu seiner Abscheidung und Reinigung ebenfalls fehl.

Jodmethylenblau,



Leicht und in guter Ausbeute gelingt es, die Diazogruppe mit Hilfe von Jodkalium durch Jod zu ersetzen.

Die Diazolösung aus 5 g Amidomethylenblau wird in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 5 g (= 3 Mol.) KJ einfließen gelassen. Sofort entweicht unter starkem Schäumen Stickstoff. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich ein dunkelbraunviolettes Pulver ab, das schwer in Wasser, etwas besser in Alkohol löslich ist. Zur Reinigung wird das Jodmethylenblaujodhydrat zweimal aus sehr viel siedendem 95 prozent. Alkohol umkristallisiert und dadurch als braunviolettes Pulver gewonnen, das, unter dem Mikroskop betrachtet, violettdurchschimmernde Nädelchen darstellt.

1. 0,2594 g Substanz, bei 70°–72° und 15–30 mm zu konstantem Gewicht gebracht, verloren 0,0035 g.

(Dieser Gewichtsverlust wurde als Wasser berechnet, da die Substanz aus wasserhaltigem Alkohol umkristallisiert wurde.)

2. 0,1110 g Substanz gaben 8,1 ccm N bei 24,2° und 728,3 mm.
3. 0,2817 g Substanz gaben 0,1230 g $BaSO_4$ und 0,2415 g AgJ.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}JN_3SJ + {}^1/_2 H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	
H_2O	1,65	1,35	—	—	%
N	7,70	—	7,71	—	„
S	5,87	—	—	6,00	„
J	46,49	—	—	46,34	„.

Jodmethylenblau löst sich sehr schwer in heißem Wasser, etwas leichter in heißem Alkohol und Aceton, ferner in

Methyl- und Amylalkohol, Eisessig und Chloroform. Alle Lösungen haben die gleiche Nuance und schwachrote Fluorescenz, ähnlich den Methylenblaulösungen; ebenso zeigen die Färbungen auf Seide und tannierter Baumwolle keine Unterschiede. Mit konz. H_2SO_4 und konz. HCl geht die blaue Farbe über ein graustichiges Blau in Olivgrün über; Wasserzusatz regeneriert die ursprüngliche Farbe. Mit HNO_3 (1,4 sp. Gew.) erhält man ein Rotviolett und weiter ein Stahlblau. Durch 10 prozent. NaOH entsteht nach kurzer Zeit ein violettbrauner Niederschlag in rotviolett gefärbter Lösung; NH_3 (0,91) wirkt ähnlich, nur bleibt die Lösung blau. $SnCl_2$ entfärbt sofort. $K_2Cr_2O_7$ fällt aus verdünntesten Lösungen das Chromat aus, ebenso fällt $HgCl_2$ aus ganz verdünnten Lösungen quantitativ das $HgCl_2$-Doppelsalz als blauviolette Flocken.

Die wäßrige Lösung zeigt im Spektroskop einen Hauptstreifen ($\lambda = 661{,}4$) und einen Nebenstreifen ($\lambda = 610{,}9$), die auf Zusatz von NH_3 unverändert bleiben, durch KOH aber verschwinden. — In Alkohol zeigt sich ein breiter Hauptstreifen ($\lambda = 659{,}2$) und ein schwacher Nebenstreifen ($\lambda = 610{,}2$). In Amylalkohol sind diese etwas verschoben (Hauptstreifen 652,6, Nebenstreifen 603,9).

Versuch zur Darstellung von Brommethylenblau.

5 g Amidomethylenblau werden diazotiert und zu einer abgekühlten, klaren Lösung von 3,5 g (= 1 Mol.) Cu_2Br_2 in KBr, unter Zusatz von HBr, gegeben. Nach kurzem Stehen wird auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich ein braunviolettes, kupferhaltiges Pulver aus (5,5 g), von dem nach erschöpfendem Ausziehen mit heißem Wasser noch 4,5 g hinterbleiben. Zur Entfernung des Kupfers reduziert man mit Essigsäure und Zinkstaub, filtriert vom Kupfer usw. ab, oxydiert mit $FeCl_3$ (mit KCNS als Indikator), und salzt zur Darstellung des Bromhydrats mit KBr aus. Das zweimal unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure umkristallisierte Produkt zeigt in wäßriger Lösung die Nuance und die schwachrote Fluorescenz des Methylenblaus. Mit $K_2Cr_2O_7$ fällt quantitiv das Chromat aus, das nach vollständigem Auswaschen nur schwache Halogenreaktion gibt.

Es scheint also kein Halogen in den Kern getreten zu sein, was auch durch die quantitative Analyse bestätigt wird.

Versuche zum Ersatz der NH_2-Gruppe durch die SH- bezw. S_2-Gruppe.

1. Mit Kaliumxanthogenat nach Leuckart.

5 g Amidomethylenblau werden diazotiert und in eine auf 0° gekühlte Lösung von 3—4 Mol. Kaliumxanthogenat, gelöst in der 20—25 fachen Menge Wasser, einfließen gelassen. Zunächst scheiden sich grüne Flocken aus, die unter Stickstoffentwicklung rasch in ein schwarzgrünes Harz übergehen. Die schwachblaue Lösung entfärbt sich durch das im Überschuß angewendete Xanthogenat. Das Harz wird wiederholt mit heißem Wasser gewaschen, in ca. 100 ccm 60—70 prozent. Schwefelsäure gelöst und die braune Lösung bis zum Verschwinden des intensiven COS-ähnlichen Geruches auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich reichlich Schwefel ausscheidet und die Farbe in Olive, und beim Verdünnen mit viel Wasser, in ein lichtes Blau übergeht, das sich bei längerem Durchleiten von Luft vertieft. Dabei scheidet sich ein geringer, stark mit Schwefel vermischter, aschenhaltiger Niederschlag aus, der sich in Na_2S nur zum geringsten Teil löst. Durch Neutralisation des Filtrates mit Soda fällt weiter nichts aus. Versetzt man es mit Na_2S, so fallen unter Entfärbung graue Flocken aus. Wird Baumwolle darin längere Zeit erwärmt, ausgerungen und verhängt, so färbt sie sich ziemlich stark, aber etwas trüb blau an. Die Färbung ist ziemlich wasserecht, wird aber durch Behandeln mit Seife vollständig abgezogen. Das Einwirkungsprodukt von Xanthogenat auf diazotiertes Amidomethylenblau ist also in Na_2S fast unlöslich und weicht darin und in der geringen Echtheit seiner Färbung von den typischen Schwefelfarbstoffeigenschaften ab. In dem graugrünen Harz liegt wahrscheinlich nur der Leukokörper eines durch Zersetzung der Diazoverbindung gebildeten Thiazins vor.

2. Mit alkoholischem K_2S nach Klason.[1])

2 g Amidomethylenblau werden diazotiert und bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Lösung von 2,1 g (= 4 Mol.)

[1]) Ber. **20**, 350 (1887).

K_2S (Kahlbaum) in ca. 100 ccm Alkohol gegeben. Unter Stickstoffentwicklung fällt ein graugrüner Niederschlag aus. Man erwärmt auf dem Wasserbad, bis der Alkohol verjagt ist, wobei Entfärbung eintritt. Bei längerem Stehen färbt sich die Lösung violettblau unter Abscheidung eines amorphen Körpers. Er löst sich violettblau in Alkohol und rot in Anisol. Die Lösung in konzentrierter H_2SO_4 ist braun und wird beim Verdünnen mit Wasser blau. Wahrscheinlich ist durch das alkalisch reagierende K_2S ein Derivat des Methylenvioletts entstanden, vermischt mit anderen thiazinähnlichen Farbstoffen. Durch Na_2S wird das Reaktionsprodukt, zum Unterschied von den Schwefelfarben, schon in der Kälte glatt reduziert, geht auch in der Hitze kaum in Lösung und läßt sich durch Na_2S-Lösung, wie das Methylenblau, auf die Faser bringen; die Farbe wird schon durch heißes Wasser vollständig abgezogen.

3. Mit Cupronatriumthiosulfat nach Börnstein.[1])

5 g Amidomethylenblau werden diazotiert, die Diazolösung mit 0,75 g Soda neutralisiert und bei 0° in eine Lösung von 3 g (= 1 Mol.) $CuSO_4\,5H_2O$ und 18 g (= 6 Mol.) $Na_2S_2O_3\,5H_2O$ einfließen gelassen. Unter Stickstoffentwicklung und fast völliger Entfärbung scheiden sich weiche, metallglänzende Klumpen aus. Dieses schwer lösliche Produkt wird mit Wasser und zuletzt mit ganz verdünnter Salzsäure gewaschen; es ist kupferhaltig. Durch Reduktion mit Zink und Essigsäure und nachherige Oxydation wird ein Farbstoff erhalten, der sich in Wasser, Alkohol usw. wie Methylenblau löst, von Na_2S schon in der Kälte glatt reduziert wird und keine der typischen Schwefelfarbstoffeigenschaften aufweist.

Da bei den meisten dieser Diazoreaktionen die Bildung von

Oxymethylenblau

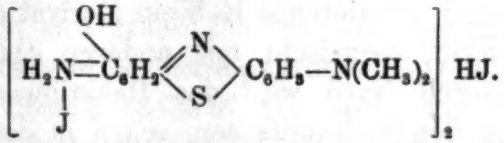
nahe lag, wurde dessen Isolierung versucht.

5 g Amidomethylenblau wurden, nach Ansäuern mit ca. 2 Mol. H_2SO_4, diazotiert und zunächst auf dem Wasserbad, dann auf freiem Feuer, bis zum Aufhören der Stickstoff-

[1]) Ber. 34, 3968 (1901).

entwicklung erwärmt. Durch Zusatz von Jodkalium fiel ein matt olivgrünes Kristallpulver aus, das nochmals aus viel heißem Wasser, unter Zusatz von etwas Jodkaliumlösung, umkristallisiert wurde. Durch Wiederholung der Operation wurde eine rotbraune, schlammige Masse erhalten.

Wie im theoretischen Teil angedeutet, stimmen die Analysenresultate der lufttrockenen Substanz annähernd auf einen Körper von folgender Zusammensetzung:



1. 0,1187 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 16° und 710,3 mm.
2. 0,3009 g Substanz gaben 0,1487 g $BaSO_4$ und 0,2267 g AgJ.
3. 0,3075 g Substanz gaben 0,1508 g $BaSO_4$ und 0,2327 g AgJ.

	Berechnet für $C_{28}H_{29}N_6S_2O_2J_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N	9,07	8,78	—	— %
S	6,92	—	6,73	6,79 „
6	41,12	—	40,73	40,90 „.

Die Substanz löst sich in Wasser, Alkohol, Eisessig mit der blauen Farbe und der schwachroten Fluorescenz der beschriebenen blauen Thiazine, und färbt Seide und tannierte Baumwolle etwas violettstichiger als Methylenblau. Mit konzentrierter H_2SO_4 und konzentrierter HCl geht die blaue Farbe über Graublau in Grün über; Wasserzusatz stellt die blaue Farbe wieder her. HNO_3 (spez. Gew. 1,4) erzeugt ein trübes Violettblau. NH_3 bewirkt nach mehreren Stunden einen flockigen violetten Niederschlag; 10 prozent. NaOH entfärbt vollständig. $SnCl_2$ reduziert sofort. $HgCl_2$ fällt das $HgCl_2$-Doppelsalz in blauen Flocken, $K_2Cr_2O_7$ das Chromat.

Die wäßrige Lösung weist im Spektroskop verschwommene Streifen auf. (Hauptstreifen $\lambda = 664$, Nebenstreifen $\lambda = 605$.) Letzterer verblaßt durch NH_3 und KOH. Die Lösung in Äthyl- und Amylalkohol zeigt einen verschwommenen Streifen mit $\lambda = 655$ und breitem Schatten rechts.

Einwirkung von Brom auf Methylenblau.

Versetzt man eine Lösung von gereinigtem Methylenblauchlorhydrat in Eisessig mit 1 Mol. Brom, ebenfalls in Eisessig

gelöst, so fällt sofort ein dicker Kristallbrei aus. Das Brom wird augenblicklich absorbiert und es tritt reichlich Bromwasserstoff auf. Nach einiger Zeit wird abgenutscht und das Kristallpulver mehrmals aus heißem Wasser unter Zusatz von KBr, bezw. HBr, umkristallisiert. Es resultiert ein in braunvioletten Nädelchen kristallisierendes Produkt, das aber kein einheitlicher Körper ist.

Die Substanz gleicht nach Löslichkeit, Farbe der Lösung und färberischen Eigenschaften dem Methylenblau; auch im Verhalten gegen konzentrierte Säuren, NH_3, NaOH, $SnCl_2$, $HgCl_2$ und $K_2Cr_2O_7$ ist kein Unterschied zu konstatieren.

Spektroskopisch zeigen die Produkte verschiedener Versuche gleiche Erscheinungen. In wäßriger Lösung liegt der Hauptstreifen bei $\lambda = 664$, der etwas verschwommene Nebenstreifen bei $\lambda = 606$. Letzterer verblaßt auf Zusatz von NH_3 und KOH. In äthyl- und amylalkoholischer Lösung zeigt sich ein breiter Hauptstreifen ($\lambda = 653{,}6$) mit schwachem, breitem Nebenstreifen ($\lambda =$ ca. 606).

Dinitrodimethylthionin.

Zu dessen Darstellung hat sich unter zahlreichen Versuchen die folgende Arbeitsweise am besten bewährt. 20 g Methylenblau werden mit 100 ccm Essigsäure von 50 % und 150 ccm HNO_3 von 36° Bé. auf dem Wasserbad erwärmt (80°—82°), wobei sich zunächst Methylengrün bildet. Die Flüssigkeit färbt sich darauf blaurot-dichroitisch unter starker Entwicklung nitroser Dämpfe, die nach ca. 2 Stunden nachläßt. Nach dem Erkalten scheiden sich rotbraune, kupferglänzende oder grünschillernde Nadeln in einer Ausbeute von 6,5—7 g ab.

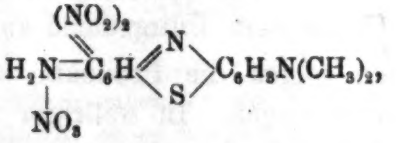
Aus den dichroitischen Mutterlaugen läßt sich weder durch Konzentrieren, noch durch Verdünnen ein einheitliches Produkt gewinnen.

Der gleiche Körper läßt sich auf die beschriebene Weise auch aus Methylengrün darstellen.

Zur Reinigung eignet sich, wie sich aus vielen vergeblichen Versuchen herausgestellt hat, am besten 25 prozent. Essigsäure. In anderen Lösungsmitteln (Wasser, Methyl-

und Äthylalkohol) ist der Körper äußerst schwer löslich. Das fein pulverisierte Rohprodukt wird zur Vermeidung von Knollenbildung in kleinen Portionen in die 60fache Menge siedender 25prozent. Essigsäure eingetragen, die zur Vermeidung der sehr leicht eintretenden hydrolytischen Spaltung mit etwas verdünnter HNO_3 versetzt wird. Nach eingetretener Lösung wird abfiltriert und verdünnte Salpetersäure (sp. Gew. 1,18) zugesetzt (auf 1 g Farbstoff 6 ccm Säure). Das

Nitrat,



kristallisiert in olivbraunen Nädelchen. Es wurde vakuumtrocken analysiert.

Das vakuumtrockene Produkt enthält kein Kristallwasser.

1. 0,1646 g Substanz gaben 0,2476 g CO_2 und 0,0497 g H_2O.
2. 0,0933 g Substanz gaben 16,9 ccm N bei 16,2° und 732,7 mm.
3. 0,1055 g Substanz gaben 19,7 ccm N bei 16,3° und 729,3 mm.
4. 0,2147 g Substanz gaben 0,1194 g $BaSO_4$.
5. 0,3391 g Substanz gaben 0,1883 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_5O_4SNO_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	
C	41,15	41,02	—	—	—	—	%
H	2,96	3,35	—	—	—	—	„
N	20,59	—	20,74	20,91	—	—	„
S	7,85	—	—	—	7,64	7,63	„.

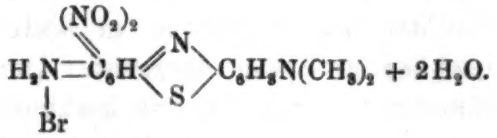
Die Methylbestimmung wurde nach der Methode von J. Herzig und Hans Meyer[1]) ausgeführt. Da bei schwefelhaltigen Substanzen erfahrungsgemäß durch Bildung von Mercaptanen Jodalkyl der Bestimmung entzogen wird, so stimmen die erhaltenen Resultate genügend auf die Anwesenheit zweier Methylgruppen.

0,1960 g Substanz ergaben 0,1867 g AgJ.

	Berechnet für 2 Methylgruppen:	Gefunden:
CH_3	7,36	6,1.

[1]) Ber. **27**, 319 (1894); Wien. Mon. **15**, 613 (1894); **16**, 599 (1895); **18**, 379 (1897).

Dinitrodimethylthioninbromhydrat,



Für die Darstellung des Bromhydrates löst man das feingepulverte Rohprodukt im Verhältnis von 1:60 in heißer 25 prozent. Essigsäure und filtriert die Lösung in eine konzentrierte Lösung vom Bromkalium. Die ausfallenden Kristalle werden nochmals aus 25 prozent. Essigsäure umkristallisiert, die mit einigen Kubikzentimetern farbloser Bromwasserstoffsäure versetzt ist. Wie die Brombestimmung zeigt, läßt sich trotzdem die Hydrolyse nicht völlig hintanhalten. Das Bromhydrat kristallisiert in flachen, olivbraunen Nädelchen und wurde lufttrocken analysiert.

1. 0,3702 g Substanz, bei 95° und 60—70 mm zu konstantem Gewicht erhitzt, verloren 0,0278 g H_2O.
2. 0,1015 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 20,3° und 714 mm.
3. 0,2976 g Substanz gaben 0,1524 g $BaSO_4$ und 0,1143 g AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_5O_4SBr + 2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	
H_2O	7,79	7,51	—	—	%
N	15,16	—	15,26	—	„
S	6,94	—	—	7,02	„
Br	17,30	—	—	16,34	„.

Die Versuche, den Sauerstoff wie beim Methylengrün durch quantitative Reduktion zu bestimmen, scheiterten vollständig an der zu geringen Löslichkeit des Bromhydrats in 20 prozent. HCl. Auch ein Zusatz von Essigsäure gab kein besseres Resultat.

Verhalten des Dinitrodimethylthionins.

Der Farbstoff ist in Wasser sehr schwer löslich mit blaurot-dichroitischer Farbe ohne Fluorescenz, auch sehr schwer in Methyl- und Äthylalkohol mit gleicher Farbe und prächtig zinnoberroter Fluorescenz. Viel leichter löst er sich in Essigsäure mit gleicher Farbe und Fluorescenz. Auch die Acetonlösung fluoresziert. Er ist fast unlöslich in Amyl-

alkohol und vollständig unlöslich in Chloroform. In Äther löst sich die stets spurenweise vorhandene Base mit hellbrauner Farbe. Mit Anilin geht er in blutroter Farbe in Lösung, die nachher in Braun übergeht. Der Körper löst sich als Thioninderivat smaragdgrün in konzentrierter H_2SO_4; durch Verdünnen entsteht die ursprüngliche Nuance wieder. HNO_3 (sp. Gew. 1,4) bewirkt einen Farbenumschlag nach Violett. Mit konzentrierter HCl geht die Farbe in Stahlblau, dann in Grünblau über; beim Verdünnen tritt die blaurote Farbe wieder auf. Aus der wäßrigen Lösung fällt auf NH_3-Zusatz die braune Base aus, während die alkoholische Lösung mit NH_3 nur braune Farbe annimmt. Die Base löst sich vollständig in Äther mit brauner Farbe; durch Schütteln mit Säure wird das blaurote Farbstoffsalz regeneriert. 10 prozent. NaOH fällt in der Kälte und beim Erwärmen die Base aus; durch Zusatz von HCl wird die ursprüngliche Farbe wieder erhalten. Die Base löst sich nach längerem Erhitzen der Flüssigkeit kaum mehr in Äther. Da die zwei Nitrogruppen die Basizität stark herabsetzen, so entstehen beim Umkristallisieren aus 25 prozent. Essigsäure ohne Mineralsäurezusatz beträchtliche Mengen der darin unlöslichen amorphen Base. Beim Erhitzen zersetzt sich der Farbstoff unter heftiger Verpuffung, desgleichen das Nitrat (ziemlich scharf bei 240°). Das Dinitrodimethylthionin färbt Seide und tannierte Baumwolle kräftig mit braunstichig violetter Farbe an. Die wäßrige Lösung zeigt im Spektroskop einen starken, nach rechts auslaufenden Absorptionsstreifen im Gelbgrün mit $\lambda = 569$. Die alkoholische Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen mit $\lambda = 571$ neben einem breiten Band im Blau, das durch Zugabe von NH_3 verstärkt wird, während der Streifen 571 verschwindet.

Diamidodimethylthionin.

Zur Darstellung dieses Farbstoffs wurde das Nitrat des blauroten Körpers in der 50fachen Menge heißen Eisessigs, mit $^1/_6$ seines Volumens Wasser versetzt, gelöst, und bis zur Entfärbung Zinkstaub in kleinen Portionen zugegeben. Beim Erkalten scheidet sich der in Wasser sehr leicht lösliche und

sehr leicht oxydable Leukokörper aus. Man filtriert vom überschüssigen Zinkstaub ab, wäscht mit Wasser gut nach, oxydiert die Lösung des Leukokörpers mit einer kalten, 5 prozent. $FeCl_3$-Lösung (mit Rhodankalium als Indikator) und salzt die blaugrüne Flüssigkeit mit Bromkalium aus. Das amorphe Farbstoffbromhydrat ließ sich ebensowenig wie das Jodhydrat in kristallisierter Form gewinnen.

Das blauschwarze amorphe Pulver löst sich in Wasser, Alkohol, Eisessig mit blaugrüner Farbe und zieht grün auf Seide und tannierte Baumwolle. Konzentrierte H_2SO_4 bewirkt einen Umschlag der Farbe über Graugrün nach Braun; durch Verdünnen erhält man die blaugrüne Farbe wieder. Konzentrierte HCl macht zunächst grün, dann tritt Entfärbung ein. Durch HNO_3 (spez. Gew. 1,4) färbt sich die Farbstofflösung gelbgrün. $SnCl_2$ in salzsaurer Lösung reduziert sofort. NH_3 und 10 prozent. NaOH erzeugen unter Entfärbung violette Niederschläge. $HgCl_2$ fällt quantitativ in blauen Flocken das $HgCl_2$-Doppelsalz.

Im Spektroskop zeigt die wäßrige, äthyl- und amylalkoholische Lösung Absorption in der linken Seite des Spektrums; keine Streifen.

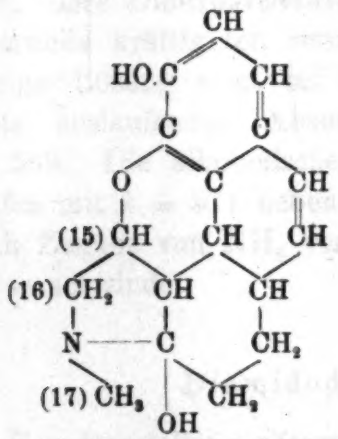
Zur Konstitution des Morphins und Thebaïns;

von

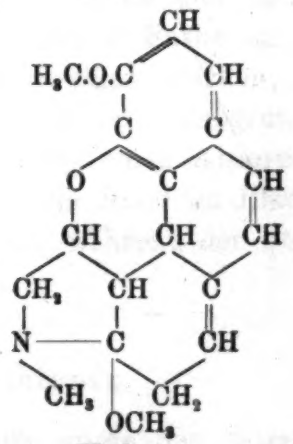
Hans Th. Bucherer.

(Vorläufige Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.)

Nach der Ansicht von Pschorr sind Morphin und Thebaïn als Abkömmlinge des Pyridins aufzufassen. Durch Untersuchungen über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf Pyridin und seine Derivate, die demzufolge auf Morphin und Thebaïn ausgedehnt wurden, und über welche demnächst ausführlicher berichtet[1]) werden soll, bin ich veranlaßt worden, mich mit der Konstitution des Morphins und der mit ihm verwandten Alkaloide eingehender zu befassen. Dies hat mich zu Konstitutionsformeln geführt, die nachstehend wiedergegeben sind und die meines Erachtens auch den aus zahlreichen früheren Veröffentlichungen hervorragender Fachgenossen (Knorr, Pschorr, Freund, Vongerichten u. A.) bekannten Tatsachen in sehr befriedigender Weise Rechnung tragen:



Morphin



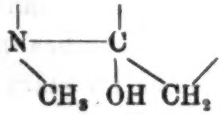
Thebaïn.

[1]) Vergl. das Referat über den Vortrag auf der Naturforscherversammlung zu Dresden, Z. f. angew. Chem. 20, 1672 f. und Chem. Ztg. 31, 921.

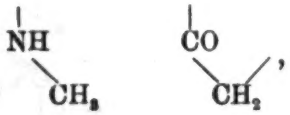
Es sei mir gestattet, dies durch einige vorläufige Erläuterungen zu den von mir aufgestellten Konstitutionsformeln in Kürze anzudeuten. Wie man sieht, lehnen sich die von mir vorgeschlagenen Formeln sehr eng an die alten Knorrschen an, die durch den sogenannten Morpholin- oder Oxazinring gekennzeichnet sind. Es besteht allerdings ein sehr wesentlicher Unterschied insofern, als die von mir vorgeschlagenen Formeln noch eine Bindung zwischen dem in der 5-Stellung[1]) befindlichen Kohlenstoff und einem Kohlenstoff des Morpholinringes aufweisen, ein Umstand, der einerseits die Entstehung von Pyren aus Thebaïn (nach Freund), anderseits aber auch die eigenartigen Verhältnisse bei der Absprengung der stickstoffhaltigen Seitenkette

zu erklären vermag, wie unten noch näher dargetan werden soll.

Die auffallend leichte Umwandlung der tertiären Basen in sekundäre wird ohne weiteres verständlich durch den schon beim Chinin (—➤ Chinotoxin) bekannten Übergang der Kohlenstoff-Stickstoffbindung



in die Konfiguration

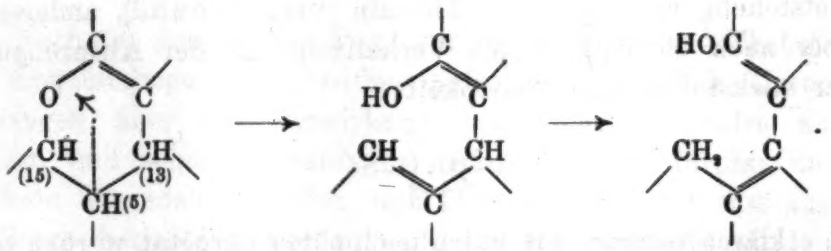


wodurch teils ketonartige Körper (Thebaïnon und Kodeïnon) entstehen, teils das alkoholische Hydroxyl in ein phenolisches übergeht.

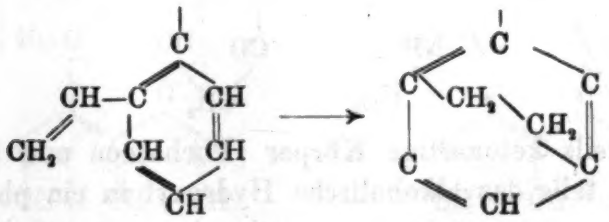
Wohl nicht ganz verständlich war nach den bisherigen Formeln (mit diphenylenoxydartiger Bindung des inaktiven Sauerstoffes) die Entstehung nur einer einzigen Hydroxylgruppe in 4 (z. B. beim Apomorphin, Morphothebaïn, Thebaïnon usw.), während sonst aus dem Äthersauerstoff zwei

[1]) Über die Bezeichnung der Kohlenstoffatome vgl. Knorr, Ber. 40, 3341 (1907).

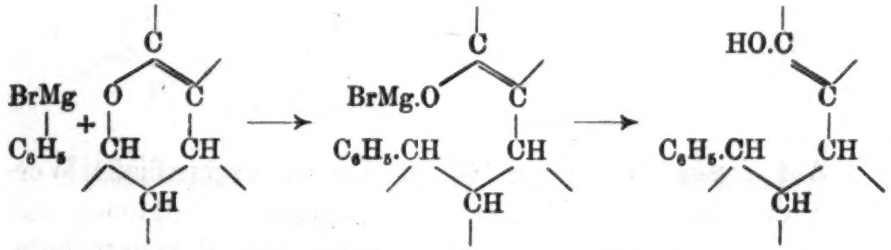
Hydroxylgruppen hervorzugehen pflegen. Gemäß den obigen Formeln findet ein Übergang des ringförmigen Äthers, der auch in der Komen- und Mekonsäure (den Begleiterinnen des Morphins im Opium) enthalten ist, in eine offene Kette dadurch statt, daß der Wasserstoff des in 5-Stellung befindlichen Kohlenstoffes an den Sauerstoff wandert, worauf die primär entstehende offene Kette eine Umlagerung erfährt, entsprechend der Neigung des unteren hydrierten Benzolringes, seine Wasserstoffatome an Substituenten abzugeben:



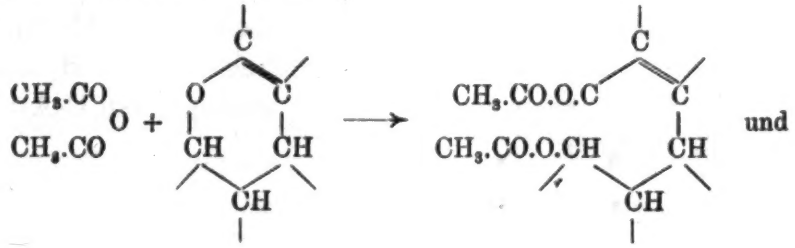
An dem dadurch entstandenen rein aromatischen Benzolkern haften die Kohlenstoffseitenketten ganz wesentlich fester, ein Umstand, der den Abbau des Apomorphins (und Methebenins) zu einem Vinyl-Phenanthrenderivat ermöglicht. Letzteres scheint jedoch als solches nicht beständig zu sein, sondern lagert sich, vielleicht im statu nascendi, um



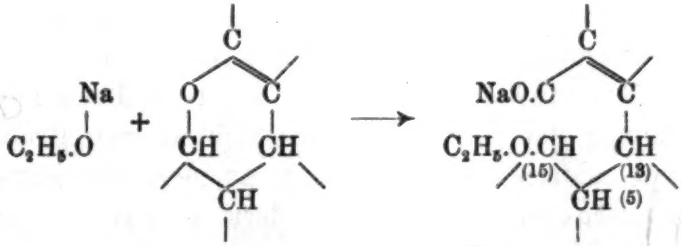
zu einem in 5 und 8 substituierten Phenanthrenderivat, das nach Pschorr durch Oxydation eine 8-Karbonsäure zu liefern vermag, während bei der Zinkstaubdestillation zwei isomere Äthylphenanthrene entstehen. Die von Freund beobachtete Sprengung der ätherartigen Bindung des „inaktiven" Sauerstoffes durch C_6H_5MgBr, wobei das Phenyldihydrothebaïn entsteht, dürfte durch das Schema:



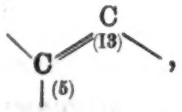
wiederzugeben sein und demnach sich vollkommen analog gestalten der bekannten Sprengung des Ätherringes durch Essigsäureanhydrid oder Na-Äthylat:



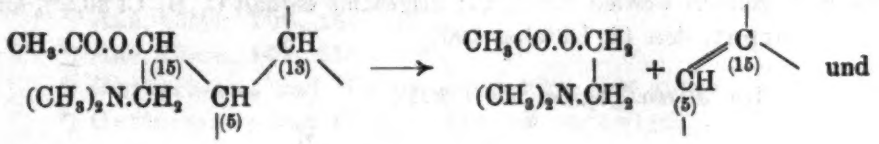
und



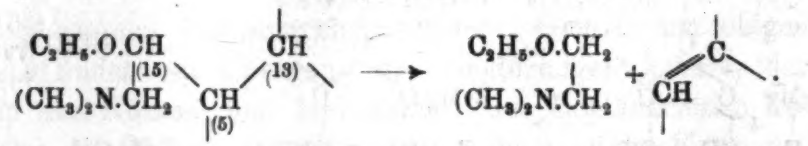
Die Leichtigkeit, mit der dann weiterhin die Lösung der Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in 5 und 15 stattfindet, hängt nun offenbar davon ab, ob die beiden Kohlenstoffatome in 5 und 13 doppelt gebunden sind oder nicht. Im ersteren Falle,



haben wir es mit der üblichen festen Bindung der Alkyle im rein aromatischen Benzolkern zu tun (s. o.); im letzteren Falle aber treten die von Knorr schon häufig hervorgehobenen modifizierten Eigenschaften des hydrierten Benzolkerns in die Erscheinung, gemäß dem Schema:



und



Auf dieser Grundlage dürfte das unterschiedliche Verhalten des Methyl-Morphimethins, Thebaïns, Codeïnons und Thebaïnons gegenüber dem Apomorphin und Morphothebaïn, sowie auch die unterschiedliche Wirkung der spaltenden Reagentien eine einleuchtende Erklärung finden: Ist, wie z. B. durch die Einwirkung von Salzsäure auf Morphin (—➤ Apomorphin) und Thebaïn (—➤ Morphothebaïn), der Morpholinring gesprengt unter gleichzeitiger Entstehung einer Hydroxylgruppe in 4 und einer Doppelbindung zwischen den C-Atomen 5 und 13, so bleibt die Seitenkette

bei den weiteren Umwandlungen an der 5-Stellung haften, während diejenigen Reagentien, die, wie z. B. Essigsäureanhydrid, Na-Äthylat, C_6H_5MgBr, H_2 (—➤ Thebaïnon), bei der Sprengung des Morpholinringes sich an den Bruchstellen des Ringes addieren und demnach an der Hydrierungsstufe des Benzolkerns zunächst nichts ändern, zu Produkten führen, in denen die Seitenketten entweder unmittelbar oder unter der Einwirkung weiterer geeigneter Mittel eine Abspaltung erfahren. Auf nähere Einzelheiten auf diesem äußerst umfangreichen Gebiet einzugehen, verbietet der beschränkte Raum.

Dresden, den 28. September 1907.

Berichtigung;

von

J. Kondakow und J. Schindelmeiser.

In unserer Mitteilung „Über Bornyl- und Fenchylderivate“ [1]) hat sich ein recht wesentlicher Druckfehler eingeschlichen. Auf Seite 533 ist gedruckt, daß das Bornylchlorid, erhalten aus dem Bornylacetat und Salzsäure beim Erwärmen mit Wasser auf 120°, „nur 25 % Chlor“ abspalte. Es muß gelesen werden 2,5 % Cl; insgesamt enthält $C_{10}H_{17}Cl$ 20,5 % Cl.

Dorpat, den 12. Oktober 1907.

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 529 (1907).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

77. Über die Hofmannsche Reaktion von Amid- und Hydrazinderivaten der Kohlensäure;

von

August Darapsky.[1])

Mit dem von Kekulé 1858 ausgesprochenen Gedanken daß das Kohlenstoffatom vierwertig ist, und daß die Kohlenstoffatome die Fähigkeit besitzen, sich miteinander zu verbinden[2]), war das Fundament zu unseren heutigen Strukturformeln gelegt, und die organische Chemie zu einer Chemie offener oder ringförmig geschlossener Ketten von Kohlenstoffatomen geworden.

Die nahe Verwandtschaft des Siliciums mit dem Kohlenstoff veranlaßte Wöhler 1863 auf die Möglichkeit hinzuweisen, daß „ähnlich, wie es beim Kohlenstoff der Fall ist, eine besondere Chemie des Siliciums in Aussicht stehen" könnte.[3]) Hinsichtlich der Verkettung der Atome hat sich diese Vermutung bei späteren Untersuchungen nur in geringem Maße bestätigt. So ist es zwar gelungen, in dem Siliciumoktochlorid[4]) Si_3Cl_8 und in der merkwürdigen Silicomesoxalsäure[5]) $SiOOH.Si(OH)_2.SiOOH$ drei Siliciumatome aneinander zu knüpfen. Diese Verbindungen sind aber weit unbeständiger,

[1]) Vergleiche die vorläufige Mitteilung: Über eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure und des Diazobenzolimids, Ber. 40, 3033 (1907); siehe ferner die Abhandlung: Über die Einwirkung von alkalischer Natriumhypochloritlösung auf Amid- und Hydrazinderivate der Kohlensäure, Verhandlungen des Naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg N. F. 9, 164 (1907).

[2]) Ann. Chem. **106**, 154 (1858).

[3]) Ann. Chem. **127**, 268 (1863).

[4]) Gattermann und Weinlig, Ber. 27, 1947 (1894).

[5]) Gattermann und Ellery, Ber. 32, 1114 (1899).

als die entsprechenden Glieder in der Reihe des Kohlenstoffs, und längere derartige Ketten sind bis jetzt überhaupt nicht erhalten worden.

Schon Lavoisier[1]) hat gefunden, daß viele Stoffe des Pflanzen- und Tierreiches neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff enthalten. Später betrachtete man diese organischen Basen nach Berzelius[2]) als gepaarte Ammoniakabkömmlinge oder nach Liebig[3]) als Amidverbindungen, bis Wurtz[4]) und A. W. Hofmann[5]) ihre wahre Natur als Ammoniaksubstitutionsprodukte erkannten. Sollte nicht auch der Stickstoff, dieses echte organische Element, einer ähnlichen Kettenbildung fähig sein wie der Kohlenstoff? Entsprechen vielleicht dem Ammoniak und seinen Abkömmlingen ein Amido-Ammoniak, Amido-Amido-Ammoniak usw. in ähnlicher Weise wie dem Methan ein Methyl-Methan (Äthan), Methyl-Methyl-Methan (Propan) usw.? Im folgenden gebe ich zunächst einen kurzen, geschichtlichen Rückblick auf die wichtigsten unter den hierher gehörigen Untersuchungen.

Verbindungen, in deren Molekül zwei Stickstoffatome in offener Kette miteinander vereinigt sind, sind schon frühe bekannt geworden, wie das Azobenzol[6]) und Hydrazobenzol[7]), die aromatischen Diazoverbindungen[8]), das Phenylhydrazin[9]) usw.; dieselben leiten sich von dem Diamid oder Hydrazin, bezw. dem ungesättigten Diimid ab:

$NH_2.NH_2$	$C_6H_5.NH.NH_2$	$C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$
Diamid	Phenylhydrazin	Hydrazobenzol
$\begin{pmatrix}NH:NH\\ \text{Diimid}\end{pmatrix}$	$C_6H_5.N:N.OH$	$C_6H_5.N:N.C_6H_5$
	Diazobenzol	Azobenzol

---

[1]) Traité élémentaire de chimie (1789).

[2]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., Bd. VI, 270 (1837).

[3]) Ann. Chem. 30, 138 (1839); Handwörterbuch, 1. Aufl. Bd. I, 699 (1842).

[4]) Ann Chem. 71, 330 (1849).

[5]) Ann Chem. 67, 173 (1848); 74, 117 (1850).

[6]) Mitscherlich, Poggend. Ann. 32, 225 (1834).

[7]) A. W. Hofmann, Jahresbericht für 1863, 424.

[8]) Griess, Ann. Chem. 113, 201 (1860); 137, 39 (1866).

[9]) Emil Fischer, Ber. 8, 589 (1875).

Als Abkömmlinge eines Amidodiimids mit einer Kette von drei Stickstoffatomen sind die Diazoamidoverbindungen [1])

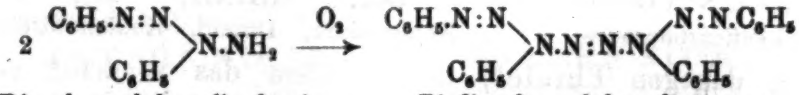
$NH:N.NH_2$ Amidodiimid	$C_6H_5.N:N.NH.C_6H_5$ Diazoamidobenzol

zu betrachten.

Eine zusammenhängende Reihe von vier Stickstoffatomen enthalten die Hydrotetrazone [2]), die Tetrazone [3]) und die Buzylenverbindungen oder Diazohydrazide [4]):

$NH_2.NH.NH.NH_2$ Hydrotetrazon	$C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5).N(C_6H_5).N:CH.C_6H_5$ Dibenzaldiphenylhydrotetrazon
$NH_2.N:N.NH_2$ Tetrazon	$(C_6H_5)_2N.N:N.N(C_6H_5)_2$ Tetraphenyltetrazon
$NH:N.NH.NH_2$ Buzylen	$C_6H_5.N:N.NH.NH.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5$ Hippurylphenylbuzylen.

Nach neueren Untersuchungen von Wohl und Schiff [5]) sind die Diazohydrazide sekundäre asymmetrische Hydrazinderivate und gehen als solche bei der Oxydation in normale Tetrazone über, in die eine Kette von acht Stickstoffatomen enthaltenden Oktazone:



Diazobenzolphenylhydrazin — Bisdiazobenzolphenyltetrazon.

Die Oktazone sind explosive, sehr unbeständige Substanzen, welche leicht unter Stickstoffverlust als Hauptprodukte der Zersetzung die entsprechenden Diazoamidoverbindungen liefern.

Die Bisdiazoamidoverbindungen [6]) leiten sich von dem hypothetischen Stickstoffwasserstoff

$$(NH:N.NH.N:NH)$$

ab und enthalten somit eine Kette von fünf Stickstoffatomen z. B.:

---

[1]) Griess, Ann. Chem. 121, 258 (1862).

[2]) Minunni, Gazz. chim. 22, II, 228 (1892); v. Pechmann, Ber. 26, 1046 (1893).

[3]) Emil Fischer, Ber. 11, 2209 (1878).

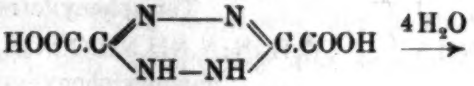
[4]) Curtius, Ber. 26, 1263 (1893); Wohl, Ber. 26, 1587 (1893).

[5]) Ber. 33, 2741 (1900).

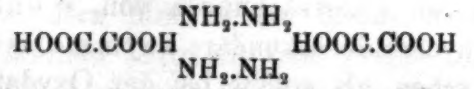
[6]) Griess, Ann. Chem. 137, 81 (1866); H. Goldschmidt und Holm, Ber. 21, 1025 (1888); v. Pechmann und Frobenius, Ber. 27, 703, 898 (1894).

$CH_3.C_6H_4.N:N.NH.N:N.C_6H_4.CH_3$
Bis-p-diazotoluolamid.

Derartige längere Ketten von Stickstoffatomen sind aber im Gegensatz zu den entsprechenden Gliedern in der Reihe des Kohlenstoffs nur wenig beständig, und es ist namentlich nicht möglich gewesen, die zugrunde liegenden Stickstoffwasserstoffe als solche zu erhalten. Nur die Stammsubstanz der Hydrazine, das Diamid, erwies sich bei seiner Entdeckung durch Curtius[1]) als beständige, wohl charakterisierte Base; dasselbe wurde bekanntlich zuerst durch Hydrolyse von Triazoessigsäure (Bisdiazoessigsäure)[2]) gewonnen:



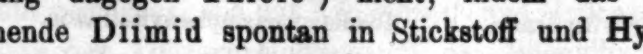
Bisdiazoessigsäure



Oxalsäure, 2 Mol. Hydrazin, Oxalsäure.

Die analoge Spaltung der Azodicarbonsäure,

gelang dagegen Thiele[3]) nicht, indem das zunächst entstehende Diimid spontan in Stickstoff und Hydrazin zerfiel:



Der Entdecker der Hydrazine, Emil Fischer[4]), hat bereits versucht, die Reaktion, die zur Gewinnung der sekundären asymmetrischen Hydrazine führte, — Reduktion der Nitrosamine sekundärer Amine, z. B.:

— auf die Nitrosoverbindungen der Hydrazine zu übertragen und so zu Derivaten des nächst höheren Homologen

---

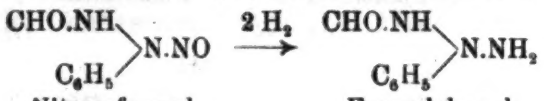
[1]) Ber. 20, 1632 (1887).

[2]) Curtius und Jay, dies. Journ. [2] 39, 27 (1889); Curtius, Darapsky und Müller, Ber. 40, 826 (1907).

[3]) Ann. Chem. 271, 130 (1892).

[4]) Ann. Chem. 190, 113, 114, 116 (1877).

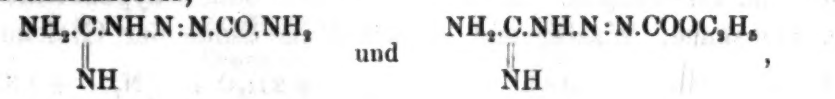
des Hydrazins, des Prozans oder Triazans $NH_2.NH.NH_2$, zu gelangen. Hierbei trat indessen stets Abspaltung der Nitrosogruppe und Rückbildung des angewandten Hydrazins ein. Die Wiederaufnahme dieser Versuche in neuerer Zeit durch Harries[1]) und Voswinckel[2]) lieferte ein gleich negatives Ergebnis. Dagegen gelang es Wohl[3]), durch vorsichtige Reduktion von Nitrosoformylphenylhydrazin bei 0°,



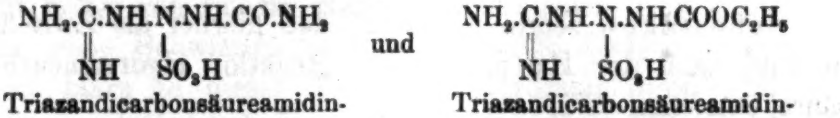
Nitrosoformylphenylhydrazin — Formylphenyltriazan,

ein Derivat des Triazans in Form seiner Benzalverbindung, das Benzylidenformylphenyltriazan $CHO.NH.N(C_6H_5).N:CH.C_6H_5$, zu erhalten; die Hydrolyse desselben führte aber nicht zum erwarteten Phenyltriazan, sondern zu tiefer gehenden Zersetzungen.

Ähnlich negativ verliefen die Versuche von Thiele und Osborne[4]), aus den durch Anlagerung von schwefliger Säure an Triazendicarbonsäureamidinamid und an Triazendicarbonsäureamidinester,

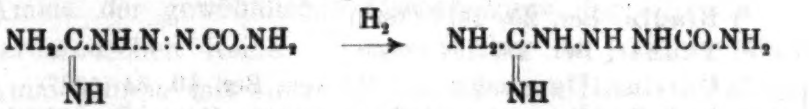


erhaltenen beiden Sulfosäuren,



Triazandicarbonsäureamidinamid-2-sulfosäure — Triazandicarbonsäureamidinester-2-sulfosäure,

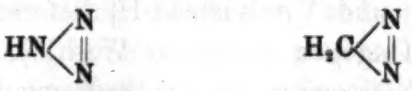
Triazan abzuspalten. Bei vorsichtiger Reduktion von Triazendicarbonsäureamidinamid entstand ein sehr unbeständiges Derivat des Triazans, das schon in der Lösung wenige Grade über 0° unter Gasentwicklung zerfiel:



Triazendicarbonsäureamidinamid — Triazandicarbonsäureamidinamid.

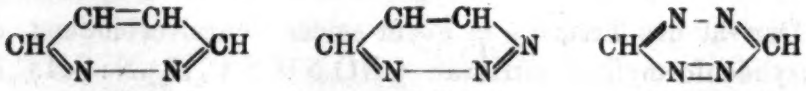
[1]) Ber. **27**, 700 (1894); **36**, 202 (1903).
[2]) Ber. **34**, 2352, 2354 (1901).
[3]) Ber. **33**, 2759 (1900); Wohl und Schiff, Ber. **35**, 1900 (1902).
[4]) Ber. **30**, 2867 (1897); Ann. Chem. **305**, 64 (1899).

Viel beständiger als derartige offene Ketten von Stickstoffatomen sind solche, in denen die Stickstoffatome allein oder zumeist mit Kohlenstoffatomen zusammen zu ringförmig geschlossenen Ketten vereinigt sind, z. B.:



Stickstoffwasserstoff [1]) Diazomethan [2])

Pyrazol [3]) Osotriazol [4]) Tetrazol [5])



Pyridazin [6]) v-(β)-Triazin s-Tetrazin [7]).

(nur in Derivaten bekannt)

Im Jahre 1903 fand Schestakow [8]) eine neue, überraschende Bildungsweise des Hydrazins aus Harnstoff. Die bekannte Methode zur Bestimmung des Harnstoffs nach Knop-Hüfner [9]) beruht auf der Zersetzung in alkalischer Lösung mit überschüssigem Alkalihypochlorit oder -hypobromit in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{NH_2.CO.NH_2} + \underset{\text{Hypochlorit}}{3\,NaOCl} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + 2\,H_2O + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2} + 3\,NaCl.$$

Schestakow zeigte nunmehr, daß hierbei als Zwischenprodukt nach der Hofmannschen Reaktion Hydrazincarbonsäure entsteht:

---

[1]) Curtius, Ber. 23, 3023 (1890).

[2]) v. Pechmann, Ber. 27, 1888 (1894).

[3]) Buchner, Ber. 22, 846, 2165 (1889).

[4]) v. Pechmann, Ann. Chem. 262, 320 (1891).

[5]) Bladin, Ber. 25, 1412 (1892).

[6]) Täuber, Ber. 28, 454 (1895).

[7]) Curtius, Darapsky und Müller, Ber. 40, 84 (1907).

[8]) D. R.-P. 164755 vom 7. Februar 1903; Franz. Pat. 329430 vom 16. Februar 1903; Sitzung der russ. phys.-chem. Gesellschaft zu St. Petersburg vom 2./15. Oktober 1903, Referat: Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 1061; Journ. russ. physik.-chem. Ges. 37, 1 (1905), Referat: Chem. Centr. 1905, I, 1227.

[9]) Vergleiche dazu Luther, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, 500 (1889).

I. $NH_2.CO.NH_2 + NaOCl = NH_2.C(ONa):NCl + H_2O$,

II. $NH_2.C(ONa):NCl = NH_2.N:C(ONa).Cl$,

III. $NH_2.N:C(ONa).Cl + NaOH = NH_2.NH.COONa + NaCl$,

welch letztere leicht Kohlensäure abgibt und in Hydrazin übergeht:

IV. $NH_2.NH.COONa + H_2O = NH_2.NH_2 + NaHCO_3$.

Überschüssiges Natriumhypochlorit oxydiert sodann das Hydrazin oder wahrscheinlicher die Hydrazincarbonsäure zu Stickstoff:

V. $NH_2.NH_2 + 2NaOCl = N_2 + 2H_2O + 2NaCl$.

Um das entstandene Hydrazin dem weiteren Angriff des Natriumhypochlorits zu entziehen, setzt man vorteilhaft dem Reaktionsgemisch von vornherein Benzaldehyd zu; dieser bildet mit dem Hydrazin in Wasser unlösliches Benzaldazin, welch letzteres bekanntlich mit verdünnter Schwefelsäure leicht in Benzaldehyd und Hydrazinsulfat zerlegt werden kann[1]):

$$\underset{\text{Hydrazin}}{NH_2.NH_2} + 2\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CHO} = \underset{\text{Benzaldazin}}{C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{Benzaldazin}}{C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5} + 2H_2O + H_2SO_4 =$$

$$2\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CHO} + \underset{\text{Hydrazinsulfat.}}{NH_2.NH_2, H_2SO_4}$$

Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie. Dabei ist es nicht nötig, von reinem Harnstoff auszugehen, man kann vielmehr ohne Schwierigkeit harnstoffhaltige Laugen oder auch direkt Harn in dieser Weise auf Hydrazin verarbeiten; so werden nach Schestakow[2]) aus 1 Liter Urin 30—40 g Hydrazinsulfat erhalten.

Harnstoff, das Amid der Kohlensäure, läßt sich also in derselben Weise im Sinne der Hofmannschen Umlagerung in das um ein Kohlenstoffatom ärmere Amin überführen wie die Amide der gewöhnlichen Carbonsäuren der aliphatischen und aromatischen Reihe. Während aber im letzteren Falle die Amidogruppe mit einem Kohlenwasserstoffrest in Bindung tritt, erfolgt beim Harnstoff Vereinigung mit Amid selbst zu Diamid oder Hydrazin:

---

[1]) Curtius und Jay, dies. Journ. [2] 39, 30 (1889).

[2]) Chem. Centr. 1905, I, 1227.

$CH_3.CO.NH_2 \longrightarrow CH_3.NH_2$
Acetamid — Methylamin

$NH_2.CO.NH_2 \longrightarrow NH_2.NH_2$
Carbamid — Hydrazin.

Wie Harnstoff reagieren auch substituierte Harnstoffe; so erhielt Schestakow[1]) aus Benzoylharnstoff Benzhydrazid:

$C_6H_5.CO.NH.CO.NH_2 \longrightarrow C_6H_5.CO.NH.NH_2$
Benzoylharnstoff — Benzhydrazid.

Die nachfolgenden Zeilen enthalten Versuche zur Darstellung längerer Stickstoffketten durch Einwirkung von alkalischer Natriumhypochloritlösung auf geeignet erscheinende, weitere Amid- und Hydrazinderivate der Kohlensäure nach der Hofmannschen Reaktion. Wenn diese Versuche, wie gleich von vornherein bemerkt sei, ebenso wie die früheren, auf anderen Wegen unternommenen, nicht zu dem gewünschten Ziele führten, so wurden hierbei doch verschiedene, interessante Ergebnisse gewonnen.

Aus dem Amid der Imidodicarbonsäure, dem Biuret, konnte man durch doppelte Umlagerung die Bildung von Prozan erwarten:

$NH_2.CO.NH.CO\,NH_2 \longrightarrow NH_2.NH.NH_2$
Biuret — Prozan.

In der Tat aber findet nur eine einmalige Umlagerung zu Semicarbazid statt,

$NH_2.CO.NH.CO.NH_2 \longrightarrow NH_2.NH.CO.NH_2$
Biuret — Semicarbazid,

das freilich nicht als solches, sondern in Form seiner Spaltungs- und Oxydationsprodukte, Kohlensäure, Hydrazin und Ammoniak bezw. Stickstoff, hierbei erhalten wurde.

Semicarbazid oder Carbaminsäurehydrazid ist das Amidhydrazid der Kohlensäure. Die Überführung in Prozan,

$NH_2.NH.CO.NH_2 \longrightarrow NH_2.NH.NH_2$
Semicarbazid — Prozan,

gelang gleichfalls nicht, da Natriumhypochlorit bereits in der Kälte mit großer Heftigkeit die Verbindung unter Gasentwicklung zersetzt, während die Benzalverbindung des Semicarbazids,

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 1061.

$C_6H_5.CH:N.NH.CO.NH_2$, auch in der Wärme davon so gut wie nicht angegriffen wird.

Wie Semicarbazid selbst, wird auch Benzoylsemicarbazid durch Natriumhypochlorit sofort unter Stickstoffentwicklung gespalten; neben unveränderter Substanz konnte hierbei nur Benzoesäure erhalten werden:

$$\underset{\text{Benzoylsemicarbazid}}{C_6H_5.CO.NH.NH.CO.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5.COOH,\ 3N,\ CO_2}$$

Bei dem Versuch, Benzoylsemicarbazid mit Chromsäure in saurer oder mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung zu Benzoylazocarbonamid zu oxydieren, wurde gleichfalls stets Benzoësäure abgespalten, während sich bekanntlich Benzolsemicarbazide nach den Untersuchungen von Widmann[1]) und Thiele[2]) leicht zu den entsprechenden Azokörpern oxydieren lassen:

$$\underset{\text{Phenylsemicarbazid}}{C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Phenylazocarbonamid.}}{C_6H_5.N:N.CO.NH_2}$$

Phenylsemicarbazid wird durch alkalische Natriumhypochloritlösung in ziemlich glatt verlaufender Reaktion in Diazobenzolimid übergeführt:

$$\underset{\text{Phenylsemicarbazid}}{C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Diazobenzolimid.}}{C_6H_5.N_3}$$

Als Zwischenprodukt entsteht dabei jedenfalls zunächst unter Oxydation Phenylazocarbonamid; denn auch dieses liefert mit Natriumhypochlorit in alkalischer Lösung und zwar in noch besserer Ausbeute Diazobenzolimid:

$$\underset{\text{Phenylsemicarbazid}}{C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Phenylazocarbonamid}}{C_6H_5.N:N.CO.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Diazobenzolimid.}}{C_6H_5.N_3}$$

Hierbei findet also in der Tat eine Verknüpfung dreier Stickstoffatome statt unter Zwischenbildung von Diazobenzolamid, das aber sofort durch Oxydation Ringschluß erleidet zu dem sehr beständigen Diazobenzolimid, dem Phenylester der Stickstoffwasserstoffsäure:

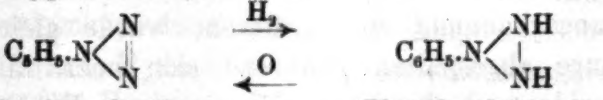
$$\underset{\text{Phenylazocarbonamid}}{C_6H_5.N:N.CO.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Diazobenzolamid}}{C_2H_5.N:N.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Diazobenzolimid.}}{C_6H_5.N\begin{matrix}\diagup N \\ \| \\ \diagdown N\end{matrix}}$$

---

[1]) Ber. 28, 1926 (1895).

[2]) Ber. 28, 2599 (1895).

Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch eine kürzlich erschienene, interessante Mitteilung von O. Dimroth[1]) bestätigt, dem es gelang, das oben angenommene Zwischenprodukt, das Diazobenzolamid, auf anderem Weg, durch Reduktion von Diazobenzolimid mit ätherischer Zinnchlorürlösung bei -20^0, als solches zu erhalten. Bei letzterer Reaktion sollte man eigentlich die Bildung eines Phenylcyclotriazans erwarten, und hierfür spricht auch die glatte Rückverwandlung der so gewonnenen Substanz in Diazobenzolimid bei der Oxydation mit Natriumhypobromit[2]):

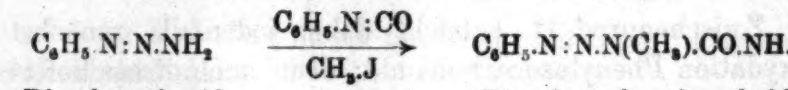


Diazobenzolimid — Phenylcyclotriazan.

Andererseits aber reagiert das Reduktionsprodukt des Diazobenzolimids auch nach der tautomeren Formel eines Diazobenzolamids, indem es mit Säuren, als wahre Diazoverbindung, sofort in Anilinsalz und Stickstoff zerfällt, z. B.:

$$\underset{\text{Diazobenzolamid}}{C_6H_5.N:N.NH_2} + HCl = \underset{\text{Anilinchlorhydrat}}{C_6H_5.NH_2, HCl} + \underset{\text{Stickstoff}}{N_2}$$

und mit Phenylisocyanat zu einem Harnstoff zusammentritt, der beim Methylieren Benzolazo-phenyl-methyl-harnstoff liefert[3]):

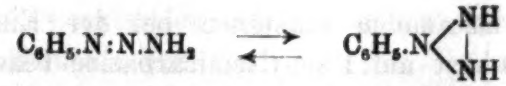


Diazobenzolamid — Benzolazo-phenyl-methyl-harnstoff.

Bei der von Dimroth beobachteten, äußerst großen Zersetzlichkeit des Diazobenzolamids oder Phenyltriazens und bei seiner Unbeständigkeit gegen Oxydationsmittel kann es nicht überraschen, daß die Isolierung in unserem Falle nicht gelang; indessen dürfte seine zweifellose, intermediäre Entstehung aus der offenen Kette des Phenylazocarbanomids gegenüber der von Dimroth entdeckten Aufspaltung des Azidringes im Diazobenzolimid immerhin einiges Interesse beanspruchen als weitere Stütze der angenommenen Tautomerie zwischen den beiden Formeln:

---

[1]) Ber. 40, 2376 (1907).
[2]) Daselbst, 2388.
[3]) Daselbst, 2387.



Diazobenzolamid Phenylcyclotriazan.

Die Bildung von Diazobenzolimid aus Phenylsemicarbazid verläuft somit eigentlich in vier Phasen. Das Semicarbazid wird zunächst zum Azocarbonamid oxydiert:

Phenylsemicarbazid Phenylazocarbonamid.

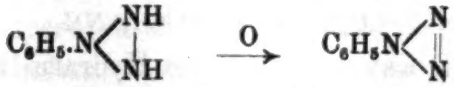
Dann erfolgt normale Hofmannsche Umlagerung zu Diazobenzolamid:

Phenylazocarbonamid Diazobenzolamid.

Dieses wandelt sich in das tautomere Phenylcyclotriazan um,

Diazobenzolamid Phenylcyclotriazan,

welch letzteres endlich zu Diazobenzolimid oxydiert wird:



Phenylcyclotriazan Diazobenzolimid.

Außer Phenylsemicarbazid bezw. Phenylazocarbonamid wurden die entsprechenden Derivate des p-Methyl-, p-Brom-, p-Nitrophenylhydrazins und β-Naphtylhydrazins nach der gleichen Richtung hin untersucht und in allen Fällen Diazoimide in guter Ausbeute erhalten. Für die praktische Darstellung der letzteren kommt natürlich diese Bildungsweise nicht in Betracht, da dieselben sich viel einfacher aus den Hydrazinen direkt mit salpetriger Säure in saurer Lösung gewinnen lassen[1]), ganz abgesehen von der zumeist noch bequemeren Darstellung aus den Aminen durch Einwirkung von Ammoniak auf Diazobenzolperbromide[2]) oder durch Einwirkung von Hydroxylamin[3]) oder hydroxylamindisulfosaurem Kalium[4]) auf Diazobenzolsalze.

[1]) Emil Fischer, Ann. Chem. **190**, 89 (1878).
[2]) Griess, Ann. Chem **137**, 65 (1866).
[3]) Emil Fischer, Ann. Chem. **190**, 96 (1878).
[4]) Rupe uud von Majewski, Ber. **33**, 3408 (1900).

Neben Diazoimiden entstehen bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Phenylsemicarbazide bezw. Phenylazocarbonamide auch geringe Mengen der entsprechenden Azobenzole durch Zusammentritt zweier Moleküle unter Oxydation:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N{:}N.CO.NH_2 \\ C_6H_5.N{:}N.CO.NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \| \\ C_6H_5.N \end{matrix}$$

2 Mol. Phenylazocarbonamid — 1 Mol. Azobenzol.

Wie Phenylsemicarbazid Diazobenzolimid oder Phenylazid, so sollte in analoger Weise Benzylsemicarbazid mit Natriumhypochlorit Benzylazid liefern. In der Tat wird Benzylsemicarbazid von Natriumhypochlorit leicht angegriffen unter Bildung eines farblosen, mit Wasserdampf flüchtigen Öles, das indessen keinen einheitlichen Körper darstellt und merkwürdigerweise keine Spur Benzylazid enthält. Busch, Opfermann und Walther[1]) haben gezeigt, daß Benzylsemicarbazid nicht die ihm ursprünglich zugeschriebene Konstitution[2])

$$C_6H_5.CH_2.NH.NH.CO.NH_2$$

besitzt, sondern der Formel eines asym. sekundären Hydrazins

$$C_6H_5.CH_2.N(CO.NH_2).NH_2$$

entspricht. Als asym. sekundäres Hydrazin kann Benzylsemicarbazid durch Oxydation kein entsprechendes Azocarbonamid liefern. Hierauf dürfte auch das verschiedene Verhalten von Benzyl- und Phenylsemicarbazid gegen Natriumhypochlorit zurückzuführen sein. Benzaldehyd-Benzylsemicarbazon, $C_6H_5.CH_2.N(CO.NH_2).N{:}CH.C_6H_5$, wird durch Natriumhypochlorit nicht verändert.

Hydrazodicarbonamid, $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$, bezw. Azodicarbonamid, $NH_2.CO.N{:}N.CO.NH_2$, tritt gleich Biuret nur einseitig mit Natriumhypochlorit in Reaktion. Auch hier erfolgt aber, wie bei den Phenylazocarbonamiden, sofort Ringschluß unter Oxydation:

$$NH_2.CO.N{:}N.CO.NH_2 \longrightarrow NH_2.CO.N{:}N.NH_2 \longrightarrow NH_2.CO.N_3$$

Azodicarbonamid — hyp. Zwischenprodukt — Carbaminsäureazid.

Das zunächst entstehende Carbaminsäureazid spaltet sodann unter dem Einfluß des Alkalis Stickstoffwasserstoff ab;

---

[1]) Ber. 37, 2325 (1904).

[2]) Curtius, dies. Journ. [2] 62, 97 (1900).

an Stelle des Phenylesters erhält man also hierbei die Stickstoffwasserstoffsäure selbst:

$$\underset{\text{Phenylazocarbonamid}}{C_6H_5.N:N.CO.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Diazobenzolimid}}{C_6H_5.N_3}$$

$$\underset{\text{Azodicarbonamid}}{NH_2.CO.N:N.CO.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Carbaminsäureazid}}{NH_2.CO.N_3} \longrightarrow \underset{\text{Stickstoffwasserstoff.}}{NH_3,\ CO_2,\ HN_3}$$

Man kann sonach die allgemeine Regel aufstellen, daß nur solche Derivate des Semicarbazids (Hydrazincarbonsäureamids) in Abkömmlinge des Stickstoffwasserstoffs bezw. in diesen selbst mit alkalischer Natriumhypochloritlösung übergeführt werden können, die sich zu Azocarbonamiden oxydieren lassen.

Daß tatsächlich die Azocarbonamide als Zwischenprodukte zu betrachten sind, geht weiter daraus hervor, daß es nicht gelang, etwa aus Phenylhydrazin allein oder unter Zusatz von Ammoniak mit Natriumhypochlorit Diazobenzolimid zu erhalten; hierbei entstanden vielmehr nur Benzol und Azobenzol. Dagegen hat Browne[1]) vor kurzem gezeigt, daß Hydrazin allein mit Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung Stickstoffwasserstoffsäure liefert.

Ähnlich der bereits von Schestakow[2]) beobachteten Bildung von Benzhydrazid aus Benzoylharnstoff sollten asymmetrisch disubstituierte Harnstoffe bei der Hofmannschen Umlagerung in asymmetrische sekundäre Hydrazine übergehen. Leider verhält sich asymmetrischer Dibenzylharnstoff, wahrscheinlich infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser, gegen Natriumhypochlorit indifferent, während der leicht lösliche Diäthylharnstoff zwar reagiert, aber ohne das erwartete Diäthylhydrazin zu liefern. Letztere Reaktion,

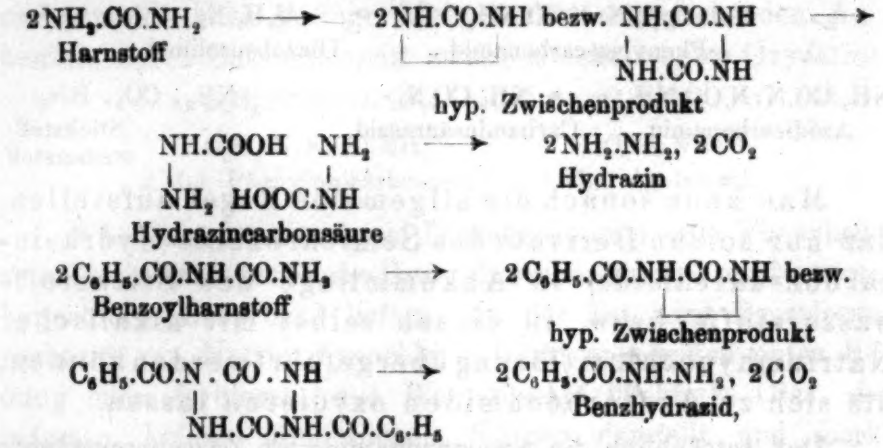
$$\underset{\text{asym. Diäthylharnstoff}}{(C_2H_5)_2N.CO.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{asym. Diäthylhydrazin,}}{(C_2H_5)_2N.NH_2}$$

wäre darum von besonderem theoretischen Interesse, weil die Bildung von Hydrazin und Hydrazinderivaten aus Harnstoff und monosubstituierten Harnstoffen auch so erfolgen könnte,

---

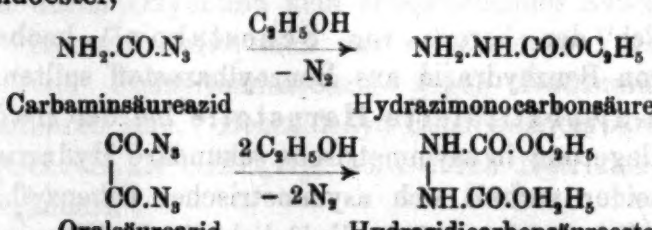
[1]) Ber. 38, 1825 (1905).
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 1061.

daß unter Oxydation zunächst Ringschluß und darauf hydrolytische Spaltung eintritt im Sinne des Schemas,



während ein derartiger Verlauf der Reaktion bei disubstituierten Harnstoffen, wie Diäthylharnstoff, ausgeschlossen ist.

Sehr bemerkenswert ist jedenfalls, daß die der Hofmannschen Reaktion der Säureamide verwandte Umlagerung der Säureazide nach Curtius[1]) niemals zu Hydrazinderivaten geführt hat; so erhält man weder aus Carbaminsäureazid[2]), noch aus Oxalsäureazid[3]) beim Kochen mit Alkohol die erwarteten Hydrazidoester,



und ebensowenig gelang es, Phenylcarbaminsäureazid[4]) in Phenylhydrazin überzuführen.

Andererseits läßt sich freilich die im vorigen beschriebene Bildung von Diazoimiden aus Azocarbonamiden nur unter Annahme einer vorherigen echten Hofmannschen Umlagerung der Azocarbonamide in Diazobenzolamide verstehen,

---

[1]) Ber. 27, 778 (1894); dies. Journ. [2] 50, 289 (1894).

[2]) Curtius und Heidenreich, dies. Journ. [2] 52, 468 (1895).

[3]) Burkhardt, dies. Journ. [2] 58, 216, 222 (1898).

[4]) Curtius und Hofmann, dies Journ. [2] 53, 517, 531 (1896); Burkhardt, dies. Journ. [2] 58, 207, 229 (1898).

$$\underset{\text{Phenylazocarbonamid}}{C_6H_5.N{:}N.CO.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Diazobenzolamid}}{C_6H_5.N{:}N.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Diazobenzolimid,}}{C_6H_5.N_3}$$

so daß auch für die Bildung von Hydrazin aus Harnstoff nach Schestakow wohl nur die gleiche Erklärung in Betracht kommen kann. Im Einklang mit dieser Auffassung steht ferner das negative Ergebnis einer großen Zahl von Versuchen, Harnstoff durch geeignete Behandlung mit reinen Oxydationsmitteln, wie Chromsäure, Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd usw. in Hydrazin überzuführen.

Die Reaktion von Schestakow beruht also nicht auf einer Oxydation unter Ringschluß und nachfolgender Hydrolyse, sondern auf einer wahren Umlagerung nach Hofmann unter unmitttelbarer Bildung der offenen Kette der unbeständigen Hydrazincarbonsäure.

Endlich wurde noch die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf ein aromatisches Säurehydrazid, das Benzhydrazid, untersucht. In alkalischer Lösung wurden hierbei reichliche Mengen Benzalbenzhydrazid erhalten:

$$\underset{\text{2 Mol. Benzhydrazid}}{2\,C_6H_5.CO.NH.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Benzalbenzhydrazid.}}{C_6H_5.CH{:}N.NH.CO.C_6H_5}$$

Bei dieser merkwürdigen Reaktion wird also die Benzoyl- zur Benzalgruppe reduziert, indem wahrscheinlich zunächst ein Molekül Benzhydrazid unter Stickstoffentwicklung in Benzaldehyd übergeht,

$$\underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5.CO.NH.NH_2} + NaOCl = \underset{\text{Benzaldehyd,}}{C_6H_5.CHO} + N_2 + H_2O + NaCl$$

welch letzterer dann mit einem zweiten Molekül unveränderten Benzhydrazids zu Benzalbenzhydrazid zusammentritt:

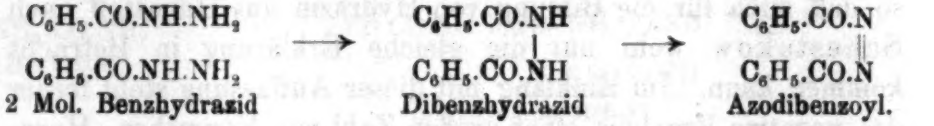
$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CHO} + \underset{\text{Benzhydrazid}}{NH_2.NH.CO.C_6H_5} = \underset{\text{Benzalbenzhydrazid.}}{C_6H_5.CH{:}N.NH.C_6H_5} + H_2O$$

Die gleiche Umwandlung des Benzhydrazids beobachtete Curtius[1]) bei einfachem, längerem Stehen desselben in stark verdünnter alkalischer Lösung. Auch im vorliegenden Fall ist die Anwesenheit von Alkali hierfür erforderlich, da in neutraler

---

[1]) Ber. 33, 2559 (1900); siehe ferner Heinrich Melsbach, Über die Einwirkung von Alkalien auf aromatische Säurehydrazide. Inaug.-Diss. Heidelberg, Druck von J. Hörning, 1901.

Lösung Natriumhypochlorit Benzhydrazid vorwiegend zu Dibenzhydrazid[1]) und Azodibenzoyl[2]) oxydiert:



In der nachstehenden Tabelle sind die untersuchten Semicarbazide bezw. Azocarbonamide und deren Umwandlungsprodukte bei der Einwirkung von alkalischer Natriumhypochloritlösung nach der Hofmannschen Reaktion übersichtlich zusammengestellt:

Einwirkung von alkalischer Natriumhypochloritlösung.

Semicarbazide:	Azocarbonamide:	HN_3 bezw. Derivate:
$NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$ Hydrazodicarbonamid	$NH_2.CO.N:N\,CO.NH_2$ Azodicarbonamid	$H.N_3$ Stickstoffwasserstoff
$C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2$ Phenylsemicarbazid	$C_6H_5.N:N\,CO.NH_2$ Phenylazocarbonamid	$C_6H_5.N_3$ Diazobenzolimid
$CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$ p-Tolylsemicarbazid	$CH_3.C_6H_4.N:N.CO.NH_2$ p-Tolylazocarbonamid	$CH_3.C_6H_4.N_3$ p-Diazotoluolimid
$Br.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$ p-Bromphenylsemicarbazid	$Br.C_6H_4.N:N.CO.NH_2$ p-Bromphenylazocarbonamid	$Br.C_6H_4.N_3$ p-Bromdiazobenzolimid
$NO_2.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$ p-Nitrophenylsemicarbazid	$NO_2.C_6H_4.N:N.CO.NH_2$ p-Nitrophenylazocarbonamid	$NO_2.C_6H_4.N_3$ p-Nitrodiazobenzolimid
$C_{10}H_7.NH.NH.CO.NH_2$ β-Naphtylsemicarbazid	$C_{10}H_7.N:N.CO.NH_2$ β-Naphtylazocarbonamid	$C_{10}H_7.N_3$ β-Diazonaphtalinimid
$C_6H_5.CO.NH.NH.CO.NH_2$ Benzoylsemicarbazid	kein Azocarbonamid	kein Benzoylazid $C_6H_5.CO.N_3$ bezw. $H.N_3$
$C_6H_5.CH_2.N(CO.NH_2).NH_2$ Benzylsemicarbazid.	kein Azocarbonamid.	kein Benzylazid $C_6H_5.CH_2.N_3$.

[1]) Curtius, Ber. 23, 3029 (1890); Struve, dies. Journ. [2] 50, 299, (1894).

[2]) Stollé und Benrath, Ber. 33, 1769 (1900); dies. Journ. [2] 70, 264 (1904); Mohr, dies. Journ. [2] 70, 281 (1904).

Experimentelles.

Lösung von Natriumhypochlorit.

Zu allen nachfolgenden Versuchen diente eine nach dem Verfahren von Graebe[1]) dargestellte Lösung: Das aus 50 g käuflichem Kaliumpermanganat mit 330 ccm konzentrierter Salzsäure gewonnene Chlor ward in eine Lösung von 100 g Atznatron in 900 ccm Wasser unter Kühlung mit Eiswasser wasser eingeleitet und dann das Volumen auf 1 Liter gebracht.

1290 ccm dieser Natriumhypochloritlösung enthalten 1 Mol. NaOCl neben 1 Mol. unverändertem NaOH; beim Aufbewahren nimmt der Gehalt an Hypochlorit langsam ab. Die Lösung ward darum stets in frischem Zustande oder spätestens drei Tage nach ihrer Bereitung verwandt.

Die außerdem benützte Natronlauge — im folgenden kurz Lauge genannt — enthielt im Liter 100 g Ätznatron; 400 ccm dieser Lauge entsprechen also 1 Mol. NaOH.

Biuret und Natriumhypochlorit.

Das Biuret wurde aus Harnstoff zum Teil nach dem Verfahren von Schiff[2]) durch Überleiten von trocknem Salzsäuregas in der Wärme, zum Teil nach den Angaben von Thiele und Uhlfelder[3]) durch Erhitzen im Chlorstrom gewonnen.

Eine Lösung von 6 g Biuret ($C_2H_5O_2N_3 + H_2O$; M = 121) in einer Mischung von 40 ccm Lauge (2 Mol. NaOH) und dem gleichem Volumen Wasser ward mit 5 ccm Benzaldehyd versetzt und unter guter Kühlung im Kältegemisch und Umrühren allmählich 130 ccm Hypochloritlösung (2 Mol. NaOCl) hinzugefügt. Beim Erwärmen im Wasserbad auf etwa 60° und öfterem Umschütteln schied sich unter Gasentwicklung eine halbfeste, gelbe Masse ab, die beim Abkühlen erstarrte.

Der Niederschlag vermehrte sich noch beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure. Derselbe ward abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen. Durch Umkristallisieren aus wenig

[1]) Ber. 35, 2753 (1902).
[2]) Ann. Chem. 299, 236 (1898).
[3]) Ann. Chem. 303, 95 (1898).

Alkohol wurden 1,7 g reines Benzaldazin vom Schmelzpunkt 93° und den übrigen bekannten Eigenschaften erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 16,5%; dasselbe war in Äther leicht löslich, also frei von Benzalsemicarbazid.

Das schwefelsaure Filtrat vom Benzaldazin wurde destilliert; die Prüfung des Destillats auf Stickstoffwasserstoff verlief negativ.

Ein zweiter in gleicher Weise, aber unter Anwendung äquimolekularer Mengen Biuret und Natriumhypochlorit ausgeführter Versuch ergab gleichfalls nur Benzaldazin und kein Benzalsemicarbazid.

Semicarbazid und Natriumhypochlorit.

5,7 g Semicarbazidchlorhydrat[1]) (CH_5ON_3, HCl; M = 115,5) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 60 ccm Lauge (3 Mol. NaOH) versetzt. Beim allmählichen Eintragen von 64 ccm Natriumhypochloritlösung (1 Mol. NaOCl) erfolgte trotz guter Kühlung stürmische Stickstoffentwicklung.

Die eine Hälfte der Mischung ward sodann unter Zusatz von überschüssigem Benzaldehyd auf dem Wasserbad erwärmt. Hierbei schieden sich 1,4 g etwas gelblich gefärbte Blättchen aus, die bei 217° schmolzen. Die erhaltene Substanz war somit Benzalsemicarbazid, entstanden durch Einwirkung von Benzaldehyd auf unangegriffenes Semicarbazid.

Zu der anderen Hälfte wurden weitere 32 ccm Hypochloritlösung ($^1/_2$ Mol. NaOCl) bei 0° hinzugefügt. Eine Probe der Mischung lieferte mit Benzaldehyd kein Benzalsemicarbazid mehr. Die Hauptmenge wurde darauf kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Wiedererkalten und Verdünnen mit Wasser mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destilliert; im Destillat ließ sich kein Stickstoffwasserstoff nachweisen.

Beim Schütteln des in Wasser unlöslichen, fein gepulverten Benzalsemicarbazids[2]), $C_6H_5.CH:N.NH.CO.NH_2$, mit über-

---

[1]) Thiele und Stange, Ber. 27, 31 (1894); Ann. Chem. 283, 18 (1894).

[2]) Thiele und Stange, Daselbst.

schüssiger Hypochloritlösung färbte sich dasselbe oberflächlich rosa, ward aber auch bei längerer Einwirkung, sowie beim Erwärmen so gut wie gar nicht angegriffen.

Benzoylsemicarbazid, $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.NH_2$.

Benzoylsemicarbazid wurde von O. Widmann und Astrid Cleve[1]) aus dem freien Semicarbazid durch Erwärmen mit Benzoësäureanhydrid dargestellt. Viel bequemer ist seine Bereitung aus dem leicht zugänglichen Benzhydrazid und Cyansäure nach folgendem Verfahren:

68 g Benzhydrazid werden in einer Mischung von 40 g Eisessig und 200 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst, und darauf unter Eiskühlung eine Lösung von 45 g cyansaurem Kalium in 100 ccm Wasser hinzugefügt. Unter spontaner Erwärmung erstarrt die Flüssigkeit zu einem weißen, dicken Kristallbrei. Derselbe wird abgesaugt und einigemal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute ist quantitativ (89 g). Das Rohprodukt ist sofort rein; eine etwa anhaftende geringe Färbung wird durch Umkristallisieren aus der 35 fachen Menge Wasser leicht entfernt. Die Substanz schmolz nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 220°—222°. Widmann und Cleve fanden für ein aus Äther-Alkohol erhaltenes Präparat 225°. Benzoylsemicarbazid ist in heißem Wasser reichlich, in kaltem nur sehr wenig löslich; von kalter verdünnter Natronlauge wird die Verbindung leicht aufgenommen.

0,1668 g Substanz gaben 34,6 ccm N bei 19° und 752 mm.

	Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$ (179):	Gefunden:
N	23,46	23,59 %.

Alle Versuche, Benzoylsemicarbazid zu Benzoylazocarbonamid zu oxydieren, waren ohne Erfolg, da hierbei stets Benzoësäure abgespalten wurde.

I. Oxydation mit Chromsäure.

Eine Lösung von 5,37 g Benzoylsemicarbazid ($^3/_{100}$ Mol.) in 200 ccm heißem Wasser ward rasch unter Umschütteln mit einer Lösung von 3 g Kaliumbichromat und 4 g konzentrierter

[1]) Ber. 31, 381 (1898).

Schwefelsäure in 50 ccm Wasser versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung färbte sich die Mischung dunkelgrün; beim sofortigen Abkühlen mit Eis fielen farblose Blättchen aus. Dieselben wurden abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ihre Menge betrug 0,9 g. Die Substanz schmolz unzersetzt bei 120°, ward von Sodalösung völlig aufgenommen und daraus auf Zusatz von Säure wieder abgeschieden und zeigte auch alle übrigen, charakteristischen Eigenschaften der Benzoësäure

II. Oxydation mit Kaliumpermanganat.

5,37 g Benzoylsemicarbazid ($^3/_{100}$ Mol.) wurden in 200 ccm siedendem Wasser gelöst und durch schnelles Abkühlen mit Eis die Substanz in möglichst fein verteiltem Zustand wieder abgeschieden. Nach Zusatz einer Lösung von 5 g krist. Magnesiumsulfat in 20 ccm Wasser ward in die Mischung unter Umrühren und guter Kühlung eine Lösung von 3,16 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser allmählich eingetragen. Unter starkem Schäumen infolge der stürmischen Stickstoffentwicklung ward das Permanganat sofort verbraucht. Beim Übersättigen mit schwefliger Säure zur Trennung des ausgeschiedenen Braunsteins von dem erwarteten Benzoylazocarbonamid ging bis auf einen geringen Rest unangegriffener Substanz alles in Lösung.

Benzoylsemicarbazid und Natriumhypochlorit.

Eine Lösung von 8,95 g Benzoylsemicarbazid ($C_8H_9O_2N_3$, M = 179) in 40 ccm Lauge (2 Mol. NaOH) wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und unter Kühlung allmählich mit 64 ccm Hypochloritlösung (1 Mol. NaOCl) versetzt. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit gelb unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Eine Probe der Mischung gab beim Schütteln mit Benzaldehyd keine Kondensation. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure entstand ein weißer, voluminöser Niederschlag. Derselbe war zum Teil in Sodalösung löslich, der darin unlösliche Rückstand erwies sich durch seinen Schmelzpunkt 220°—222° als unverändertes Benzoylsemicarbazid; die sodaalkalische Lösung gab beim Übersättigen mit verdünnter Salzsäure eine dicke Fällung reiner Benzoësäure von allen bekannten Eigenschaften.

Bei zwei weiteren Versuchen mit 2 und 3 Mol. NaOCl war kein unverändertes Benzoylsemicarbazid mehr nachweisbar; neben Stickstoff und Kohlensäure war aber auch hier nur Benzoësäure entstanden.

Die schwefelsauren Filtrate wurden bei allen drei Versuchen in der früher beschriebenen Weise auf Stickstoffwasserstoffsäure geprüft, aber stets mit negativem Resultat.

Phenylsemicarbazid und Natriumhypochlorit.

Phenylsemicarbazid, $C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2$, wurde nach den Angaben von Widmann[1]) dargestellt und durch Umkristallisieren aus der 10fachen Menge siedenden Wassers gereinigt.

Bei den ersten Versuchen wurde zu einer Mischung von äquimolekularen Mengen Phenylsemicarbazid und Lauge unter guter Kühlung die 2 Mol. NaOCl entsprechende Menge Natriumhypochloritlösung allmählich zufließen gelassen. Dabei löste sich die Verbindung zum Teil auf zu einer braunroten Flüssigkeit unter deutlicher Gasentwicklung; die Mischung zeigte sofort ausgesprochenen Geruch nach Benzol und Diazobenzolimid. Beim Versuche, das vermutete Zwischenprodukt, das Diazobenzolamid, durch Schütteln mit Benzaldehyd in Form seiner Benzalverbindung zu isolieren, trat weder in der Kälte, noch in der Wärme Kondensation ein; dieser Mißerfolg wird durch die Beobachtung Dimroths[2]) erklärt, daß Diazobenzolamid sich überhaupt nicht mit Benzaldehyd zu vereinigen vermag. Beim Erwärmen der Mischung entstand zunächst eine so gut wie völlig klare Lösung, die sich aber unmittelbar darauf milchig trübte unter Abscheidung von Diazobenzolimid, des Endproduktes der Reaktion, dessen Gewinnung im folgenden näher beschrieben ist. Die Ausbeute an Diazobenzolimid betrug nur etwa 30%, stieg aber bei Anwendung der theoretisch erforderlichen Menge von 3 Mol. NaOCl bis über 50%. Da sich bei einem besonderen Versuche freies Diazobenzolimid gegen warme alkalische Natriumhypochloritlösung als völlig

[1]) Ber. 26, 2613 (1893).
[2]) Ber. 40, 2389 (1907).

beständig erwies, empfiehlt es sich, zur Vollendung der Reaktion einen Überschuß an Natriumhypochlorit zu verwenden.

Diazobenzolimid aus Phenylsemicarbazid.

15,1 g Phenylsemicarbazid ($C_7H_9ON_3$; M = 151) wurden mit 80 ccm Lauge (2 Mol. NaOH) versetzt und 390 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl) auf einmal hinzugegeben. Unter schwacher spontaner Erwärmung und geringer Gasentwicklung ging die Substanz beim Umschütteln mit gelbroter Farbe größtenteils in Lösung. Beim Hindurchleiten von Wasserdampf ging ein rotes Öl über; das wäßrige Destillat reagierte alkalisch, hinterließ aber beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure nur Spuren von Chlorammonium. Das erhaltene Öl ward mit Äther aufgenommen, und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat in Vakuum fraktioniert.

Unter 14 mm Druck destillierte bei 59° zunächst ein hellgelbes Öl über, das bei raschem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck heftig explodierte und alle Eigenschaften des Diazobenzolimids besaß. Ein auf dem gewöhnlichen Weg aus Phenylhydrazin[1]) gewonnenes Präparat von Diazobenzolimid zeigte im gleichem Apparat denselben Siedepunkt.

Die zweite Fraktion über 120° bei 14 mm bestand aus einem roten Öl (0,5 g), das beim Abkühlen teilweise erstarrte. Nach dem Abpressen auf Ton wurde die Substanz aus Ligroïn umkristallisiert und so in Form roter Täfelchen gewonnen, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 68° als Azobenzol erwiesen.

Die Ausbeute an reinem Diazobenzolimid betrug 6,3 g, entsprechend 52,9% der Theorie.

Diazobenzolimid aus Phenylazocarbonamid.

Phenylsemicarbazid wurde nach dem Verfahren von Thiele[2]) durch Oxydation in neutraler Lösung in Phenylazocarbonamid, $C_6H_5.N:N.CO.NH_2$, übergeführt, und das erhaltene Rohprodukt aus der 20fachen Menge Wasser umkristallisiert.

---

[1]) Dimroth, Ber. 35, 1032 (1902).
[2]) Ber. 28, 2599 (1895).

7,45 g Phenylazocarbonamid ($C_7H_7ON_3$; M = 149) wurden mit 40 ccm Natronlauge (2 Mol. NaOH) und 195 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl) versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende rote Öl wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt. Die Ausbeute an reinem Diazobenzolimid betrug 3,8 g, entsprechend 63,9 % der Theorie.

0,0894 g Substanz gaben 27,7 ccm N bei 18° und 756 mm.

	Berechnet für $C_6H_5N_3$ (119):	Gefunden:
N	35,29	35,60 %.

p-Tolylazocarbonamid

p-Tolylsemicarbazid, $CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$, und p-Tolylazocarbonamid, $CH_3.C_6H_4.N:N.CO.NH_2$, wurden nach den Angaben von Bamberger[1]) gewonnen. An Stelle von salzsaurem p-Tolylhydrazin läßt sich zur Darstellung des Semicarbazids ebensogut eine mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzte Lösung von freiem p-Tolylhydrazin in der gleichen Gewichtsmenge Eisessig verwenden.

p-Diazotoluolimid aus p-Tolylazocarbonamid.

4,9 g p-Tolylazocarbonamid ($C_8H_9ON_3$; M = 163) wurden mit 50 ccm Wasser und 116 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl) versetzt, 36 ccm Lauge (3 Mol. NaOH) hinzugefügt und die Mischung in der früher beschriebenen Weise mit Wasserdampf destilliert. Das erhaltene gelbe Öl zeigte den süßlichen Geruch der Diazobenzolimide und lieferte bei der Destillation im Vakuum 3 g reines p-Diazotoluolimid[2]) vom Siedep. 78° bei 15 mm, entsprechend einer Ausbeute von 75,0 %.

0,1847 g Substanz gaben 49 ccm N bei 15° und 771 mm.

	Berechnet für $C_7H_7N_3$ (133):	Gefunden:
N	31,58	31,53 %.

Die alkalische Lösung ward nach dem Abtreiben des p-Diazotoluolimids von einer geringen Menge eines dunkel-

[1]) Ber. 35, 1428 (1902).

[2]) Emil Fischer, Ber. 9, 890 (1876); Culmann u. Gasiorowski, dies. Journ. [2] 40, 111 (1889).

braunen Niederschlags abfiltriert, und dieser aus wenig Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen roten Blättchen schmolzen bei 142° und sind wahrscheinlich mit p, p'-Azotoluol[1]) identisch, für welches der Schmelzpunkt zu 144° angegeben wird. Zu einer Analyse war die erhaltene Menge leider nicht ausreichend.

p-Bromphenylazocarbonamid, $Br.C_6H_4.N:N.CONH_2$.

p-Bromphenylazocarbonamid haben bereits Hantzsch und Glogauer[2]) durch Einleiten von Salzsäuregas in die wäßrig-ätherischen Lösungen von p-Brombenzol-Antidiazocyanid, sowie von p-Brombenzoldiazocyanid-Benzolsulfinsäure erhalten. Zur Darstellung geht man bequemer von dem käuflichen p-Bromphenylhydrazin aus, das sich leicht in das entsprechende Semicarbazid und Azocarbonamid überführen läßt.

p-Bromphenylsemicarbazid, $Br.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$. Eine Lösung von 7,3 g p-Bromphenylhydrazin in 10 ccm Eisessig wurde mit 25 ccm Wasser verdünnt, und darauf eine konzentrierte wäßrige Lösung von 4 g cyansaurem Kalium hinzugefügt. Die Mischung erstarrte unter spontaner Erwärmung zu einem farblosen Kristallbrei. Derselbe ward abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Erhalten wurden 8,5 g, entsprechend 94,6 %. Das Rohprodukt schmolz bei 208° und wurde aus 60 Teilen siedenden Alkohols umkristallisiert. Beim Erkalten schieden sich feine, lange, etwas gelblich gefärbte Nädelchen ab, die beim Erhitzen gegen 210° sinterten und bei 226° unter Zersetzung schmolzen. In heißem Wasser ist p-Bromphenylsemicarbazid auch in der Wärme äußerst schwer löslich.

0,1788 g Substanz gaben 29,1 ccm N bei 21° und 754 mm.

	Berechnet für $C_7H_8ON_3Br$ (230):	Gefunden:
N	18,26	18,38 %.

p-Bromphenylazocarbonamid, $Br.C_6H_4.N:N.CO.NH_2$. 24 g p-Bromphenylsemicarbazid wurden in 240 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst, und nach dem Abkühlen auf 30°—40° allmählich unter Umschütteln eine Lösung von 8 g

[1]) Petriew, Ber. 6, 556 (1873).

[2]) Ber. 30, 2556 (1897).

Kaliumpermanganat in 130 ccm Wasser innerhalb einer Viertelstunde hinzugefügt. Nachdem etwa ein Drittel der Permanganatlösung eingetragen, begann das Azocarbonamid als orangefarbener Niederschlag sich abzuscheiden. Nach beendigter Reaktion wurde die Mischung in 1 Liter Wasser eingegossen, der entstehende Niederschlag abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute: 22 g, entsprechend 91 %. Das Rohprodukt wurde in der 10fachen Menge siedenden Alkohols gelöst; beim Abkühlen schied sich die in der Kälte schwer lösliche Substanz größtenteils wieder ab in langen, feinen, glänzenden, braunroten Nadeln. Hantzsch und Glogauer geben den Schmelzpunkt zu 165° an, ich fand denselben etwas höher bei 177°, allerdings läßt sich bereits bei 160° ein deutliches Sintern der Substanz beobachten.

0,1511 g Substanz gaben 23,9 ccm N bei 19° und 765 mm.

	Berechnet für $C_7H_6ON_3Br$ (228):	Gefunden:
N	18,42	18,31 %.

p-Bromphenylazocarbonamid und Natriumhypochlorit.

Eine Mischung von 5,7 g p-Bromphenylazocarbonamid ($C_7H_6ON_3Br$; M = 228) und 57 ccm Wasser ward mit 100 ccm Hypochloritlösung (für 3 Mol. NaOCl berechnen sich 90 ccm) und 30 ccm Lauge (3 Mol. NaOH) versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Erhalten wurden 3,6 g eines gelben, mit Wasserdampf flüchtigen Öles vom Siedep. 118° bei 23 mm. Dasselbe erstarrte beim Abkühlen zu einer farblosen, kristallinischen Masse, die bei 20° schmolz und auch die übrigen von Griess[1]) und von Rupe und Majewski[2]) für p-Bromdiazobenzolimid angegebenen Eigenschaften besaß. Die Ausbeute betrug 72,7 %.

0,3043 g Substanz gaben 56,9 ccm N bei 18° und 749 mm.

	Berechnet für $C_6H_4N_3Br$ (198):	Gefunden:
N	21,21	21,28 %.

Der in der alkalischen Lösung ausgeschiedene dunkelbraune Niederschlag wurde abfiltriert und aus viel Eisessig

[1]) Dies. Journ. **101**, 84 (1867).
[2]) Ber. **33**, 3409 (1900).

umkristallisiert. Die erhaltenen, stark glänzenden, bräunlichgelben Blättchen zeigten den Schmelzpunkt des p, p'-Dibromazobenzols 204°.[1])

p-Nitrophenylazocarbonamid, $NO_2.C_6H_4.N:N.CO.NH_2$.

Dasselbe wurde bereits von Hantzsch und Schultze[2]) aus p-Nitrobenzolazocyanid durch Kochen mit Wasser erhalten und als Nitrobenzol-Diazocarbamid beschrieben. Die gleiche Verbindung entsteht auch durch Oxydation des entsprechenden Semicarbazids, das sich nach den Angaben von Ellis Hyde[3]) leicht aus p-Nitrophenylhydrazin in der üblichen Weise gewinnen läßt.

p-Nitrophenylsemicarbazid, $NO_2.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$. 21,5 g p-Nitrophenylhydrazin wurden mit einer Mischung von 15 g konzentrierter Salzsäure und 135 ccm Wasser gelinde erwärmt, von einer geringen Menge ungelöster Substanz abfiltriert, und das noch warme, dunkelrote Filtrat mit einer Lösung von 13 g cyansaurem Kalium in 26 ccm Wasser versetzt. Der dicke, gelbe, körnige Niederschlag (26,1 g, entsprechend 95 %) wurde nach dem Absaugen und Auswaschen in der 40fachen Menge siedenden Wassers gelöst; beim Erkalten fielen 23,6 g in Form feiner, gelber Nadeln wieder aus, die bei 212° unter Zersetzung schmolzen. Ellis Hyde fand 211°—212°.

0,1289 g Substanz gaben 31,6 ccm N bei 19° und 767 mm.

	Berechnet für $C_7H_8O_3N_4$ (196):	Gefunden:
N	28,57	28,45 %.

p-Nitrophenylazocarbonamid, $NO_2.C_6H_4.N:N.CO.NH_2$. Aus einer Lösung von 13,6 g p-Nitrophenylsemicarbazid in 50 ccm warmem Eisessig ward durch Einwerfen von Eis die Substanz in fein verteiltem Zustande wieder ausgefällt und darauf bei 0° mit einer Lösung von 11 g Kaliumpermanganat in 180 ccm Wasser oxydiert. Nach Zerstörung des überschüssigen Permanganats mit schwefliger Säure ward der erhaltene ziegelrote Niederschlag abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 12,4 g, entsprechend 92 %. Beim

[1]) Werigo, Ann. Chem. 135, 178 (1865).
[2]) Ber. 28, 2075 (1895). [3]) Ber. 32, 1812 (1899).

Umkristallisieren aus 360 ccm 96 prozent. Alkohol schieden sich 9,4 g in feinen, gelbroten Nadeln wieder ab. Den Schmelzpunkt fand ich in Übereinstimmung mit den Angaben von Hantzsch und Schultze bei 183° unter Zersetzung.

0,1229 g Substanz gaben 30,6 ccm N bei 19° und 767 mm.

	Berechnet für $C_7H_6O_3N_4$ (194):	Gefunden:
N	28,87	28,89 %.

p-Nitrophenylsemicarbazid und Natriumhypochlorit.

Eine Mischung von 9,8 g p-Nitrophenylsemicarbazid ($C_7H_8O_3N_4$; M = 196), 40 ccm Lauge (2 Mol. NaOH) und 195 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl) ward mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende farblose Öl erstarrte schon am unteren Ende des Kühlers zu weißen Blättern. Das Destillat ward von dem ausgeschiedenen festen p-Nitrodiazobenzolimid abfiltriert und dieses mit Wasser ausgewaschen; erhalten wurden 3,8 g, entsprechend 36,6 %. Die Substanz zeigte den angegebenen Schmelzp. 71°[1]) und wurde zur Analyse nochmals aus wenig Alkohol umkristallisiert.

0,0665 g Substanz gaben 19,8 ccm N bei 20° und 769 mm.
0,1632 g Substanz gaben 47,7 ccm N bei 15° und 760 mm.

	Berechnet für $C_6H_4O_2N_4$ (164):	Gefunden:	
N	34,15	34,48	34,24 %.

Das Präparat wurde ferner mittels alkoholischen Kalis in Stickstoffwasserstoffsäure übergeführt, die sich in Form ihres explosiven Silbersalzes leicht identifizieren ließ.

p-Nitrophenylazocarbonamid und Natriumhypochlorit.

Ein Ansatz, bestehend aus 9,7 g p-Nitrophenylazocarbonamid ($C_7H_6O_3N_4$; M = 194), 40 ccm Lauge (2 Mol. NaOH) und 195 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl), lieferte beim Destillieren mit Wasserdampf 4,8 g reines p-Nitrodiazobenzolimid vom Schmelzp. 71°, entsprechend einer Ausbeute von 58,5 %.

In der rückständigen, gelben alkalischen Lösung hatte sich eine braunrote Substanz abgeschieden; letztere wurde

[1]) Griess, Jahresber. für 1866, 456; Noelting, Grandmougin u. Michel, Ber. 25, 3329 (1892).

nach dem Erkalten abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen zuerst aus Aceton und darauf aus Eisessig umkristallisiert. Die so erhaltenen dunkelroten, flachen Nadeln begannen beim Erhitzen bei 215° zu sintern und schmolzen bei 221° in Übereinstimmung mit den neueren Angaben[1]) über den Schmelzpunkt des p, p'-Dinitroazobenzols. Die Analyse ergab folgende Zahlen.

0,2063 g Substanz gaben 36,9 ccm N bei 20° und 767 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_8O_4N_4$ (272):	Gefunden:
N	20,59	20,66 %.

β-Naphtylazocarbonamid und Natriumhypochlorit.

β-Naphtylsemicarbazid, $C_{10}H_7.NH.NH.CO.NH_2$, scheidet sich auf Zusatz einer konzentrierten Lösung von Kaliumcyanat zu einer heißen Lösung von salzsaurem β-Naphtylhydrazin in der 200 fachen Menge Wasser als dicker, weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag in berechneter Menge ab. Die Substanz ist auch in warmem Alkohol schwer löslich und schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 223° unter Zersetzung. In der Literatur wird der Schmelzpunkt zu 220° und zu 225° angegeben.[2])

β-Naphtylazocarbonamid, $C_{10}H_7.N:N.CO.NH_2$, wurde nach den Angaben von Thiele[3]) durch Oxydation von β-Naphtylsemicarbazid mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung dargestellt. Ein Teil Semicarbazid ward in 4 Teilen Eisessig gelöst, durch Zusatz von Eisstücken wieder ausgefällt und dann mit der berechneten Menge konzentrierter Permanganatlösung bei 5° oxydiert. Nach der Entfernung des Mangansuperoxyds mit schwefliger Säure wurde das erhaltene β-Naphtylazocarbonamid aus der 12 fachen Menge einer Mischung gleicher Volumina Alkohol und Wasser umkristallisiert. Die orangeroten Nadeln schmolzen bei 139°; Thiele fand 137°—138°.

9,9 g β-Naphtylazocarbonamid ($C_{11}H_9ON_3$; M = 199) wurden mit 40 ccm Lauge (2 Mol. NaOH) und 195 ccm Hypo-

[1]) Meigen u. Normann, Ber. 33, 2716 (1900).
[2]) Hauff, Ann. Chem. 253, 28 (1889); Pinner, Ber. 21, 1223 (1888).
[3]) Thiele, Ber. 28, 2600 (1895).

chloritlösung (3 Mol. NaOCl) übergossen. Beim Umschütteln löste sich die Substanz teilweise mit roter Farbe auf. Die Mischung ward sodann mit Wasserdampf destilliert, und das übergehende, gelbe, aromatisch riechende Öl mit Äther aufgenommen. Der beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibende ölige Rückstand erstarrte beim Abkühlen mit Eis zu einer farblosen, strahlisch kristallinischen Masse; beim Versuche, dieselbe im Vakuum unter 14 mm Druck zu destillieren, trat unter Stickstoffentwicklung Zersetzung ein. Dagegen ließ sich durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol die Substanz in Form derber, weißer Prismen erhalten, die bei 31°—32° schmolzen und sich beim Aufbewahren braun färbten. Die Analyse ergab für β-Diazonaphtalinimid stimmende Werte:

0,1578 g Substanz gaben 34,2 ccm N bei 19° und 762 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_7N_3$ (169):	Gefunden:
N	24,85	24,99 %

β-Diazonaphtalinimid war seither in reinem Zustand noch nicht bekannt. Culmann und Gasiorowski[1]) erhielten dasselbe neben Naphtalin und Naphtol als bräunliches Öl durch Einwirkung von $^1/_2$ Mol. Zinnchlorür auf 1 Mol. β-Diazonaphtylamin.

Benzylsemicarbazid und Natriumhypochlorit.

16,5 g Benzylsemicarbazid, $C_6H_5.CH_2.N(CO.NH_2).NH_2$ ($C_8H_{11}ON_3$; M = 165), das nach dem von Curtius[2]) angegebenen Verfahren aus salzsaurem Benzylhydrazin und Kaliumcyanat gewonnen war, färbten sich beim Übergießen mit 400 ccm Hypochloritlösung (3 Mol. NaOCl) unter spontaner Erwärmung hellrosa. Die Mischung ward unter Zusatz von 80 ccm Lauge (2 Mol. NaOH) eine halbe Stunde lang im Wasserbad auf 80° erwärmt. Unter anhaltender Stickstoffentwicklung schied sich ein rötliches Öl ab von unangenehm süßlichem Geruch. Dasselbe ward mit Wasserdampf übergetrieben und dem alkalisch reagierenden Destillat nach dem Ansäuren mit verdünnter Salzsäure mittels Äther entzogen. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert,

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 112 (1889).
[2]) Dies. Journ. [2] **62**, 97 (1900).

und der Rückstand im Vakuum bei 21 mm fraktioniert. Hierbei wurden drei Fraktionen erhalten:

1. 1,8 g vom Siedepunkt 95°—105°, farblos,
2. 1 „ „ „ 105°—130° schwachgelb,
3. 0,5 „ „ „ 130°—250° gelbrot.

Als Rückstand hinterblieb eine beträchtliche Menge eines dickflüssigen Öles.

Die bei erneuter Destillation von 1. und 2. gewonnene Fraktion vom Siedepunkt 94°—100° bei 16 mm enthielt nach der Analyse 8,5% Chlor und 1,3% Stickstoff, war also nicht einheitlicher Natur; da indessen beim Kochen mit Salzsäure kein Benzaldehyd erhalten werden konnte, so war das Öl jedenfalls frei von dem erwarteten Benzylazid[1]), in gleicher Weise ergab auch die Prüfung des Vorlaufs auf Benzylazid ein negatives Resultat.

Benzalbenzylsemicarbazid[2]), $C_6H_5.CH_2.N(CO.NH_2).N:CH.C_6H_5$, wird wohl infolge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit nicht verändert.

Hydrazodicarbonamid (Azodicarbonamid) und Natriumhypochlorit.

Hydrazodicarbonamid wurde nach den Angaben von Thiele[3]) durch Einwirken von cyansaurem Kalium auf Hydrazin in essigsaurer Lösung gewonnen und mit Chromsäure in der Siedehitze zu Azodicarbonamid oxydiert.

5,9 g Hydrazodicarbonamid ($C_2H_6O_2N_4$; M = 118) wurden mit 80 ccm Lauge (4 Mol. NaOH) fein verrieben, und zu dieser Mischung unter Umrühren und guter Kühlung 130 ccm Hypochloritlösung (2 Mol. NaOCl) innerhalb einer Stunde zutropfen gelassen. Dabei löste sich die Substanz unter Ammoniakentwicklung völlig auf zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die anhaltend Stickstoff entwickelte und sich bei längerem Stehen fast völlig wieder entfärbte. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure zeigte die Flüssigkeit den charakteristischen Geruch des Stickstoffwasserstoffs, der beim Abdestillieren im Destillat leicht durch die üblichen Reaktionen — Fällung des explosiven Stickstoffsilbers — nachgewiesen werden konnte.

[1]) Curtius und Darapsky, dies. Journ. [2] 63, 428 (1901).
[2]) Busch, Opfermann und Walther, Ber. 37, 2325 (1904).
[3]) Ann. Chem. 271, 128 (1892).

Auch Azodicarbonamid liefert mit alkalischer Natriumhypochloritlösung stickstoffwasserstoffsaures Natrium.

Die gelbe Lösung von Hydrazodicarbonamid in alkalischem Natriumhypochlorit, die sich beim Stehen zusehends unter Stickstoffentwicklung zersetzt, enthält außer Stickstoffnatrium auch das unbeständige Natriumsalz der Azodicarbonsäure; dasselbe entsteht durch Oxydation des Hydrazodicarbonamids und gleichzeitige Verseifung und zerfällt in wäßriger Lösung in derselben Weise, wie das Thiele[1]) bei dem azodicarbonsauren Kalium beobachtete.

Um die Menge des entstehenden Stickstoffwasserstoffs annähernd zu bestimmen, diente das folgende, etwas umständliche Verfahren: Die alkalische Reaktionsflüssigkeit wird nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur noch $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser auf 1 Liter verdünnt und unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei entwickelt sich neben viel Kohlensäure auch Chlor. Beim Abdestillieren der sauren Lösung bis etwa zur Hälfte in eine gut mit Eis gekühlte Vorlage geht die Hauptmenge des Stickstoffwasserstoffs zusammen mit etwas Salzsäure über, während Chlor und Kohlensäure in die Luft entweichen. Um alle Salzsäure abzutrennen, wird das Destillat wieder alkalisch gemacht, etwas konzentriert und dann von neuem nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure auf die Hälfte abdestilliert. Dieses zweite Destillat enthält nunmehr fast reinen Stickstoffwasserstoff, der mit Silbernitrat als Stickstoffsilber gefällt wird; letzteres wird auf gewogenem Filter gesammelt und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet.

I. 5,9 g Hydrazodicarbonamid gaben 0,67 g AgN_3.
II. 5,9 g Hydrazodicarbonamid gaben 0,73 g AgN_3.
III. 5,8 g Azodicarbenamid gaben 0,46 g AgN_3.

Ausbeute an Stickstoffwasserstoff: I. 8,9%; II. 9,7%; III. 6,1%.

Asym. Dibenzyl- und Diäthylharnstoff und Natriumhypochlorit.

as-Dibenzylharnstoff, $(C_6H_5.CH_2)_2N.CO.NH_2$, wurde nach den Angaben von Paterno und Spica[2]) aus Dibenzyl-

[1]) Ann. Chem. 271, 130 (1892). [2]) Ber. 9, 81 (1876).

aminchlorhydrat und cyansaurem Kalium in wäßriger Lösung gewonnen. Das Rohprodukt lieferte beim Umkristallisieren aus der 10fachen Menge warmen Alkohols derbe, farblose Prismen vom angegebenen Schmelzpunkt 124°—125°. as-Dibenzylharnstoff ist in Wasser schwer löslich und wird durch alkalische Hypochloritlösung in der Kälte nicht angegriffen; auch unter anderen Bedingungen gelang es nicht, daraus as-Dibenzylhydrazin zu erhalten.

Für die Darstellung des zuerst von Volhard[1]) kurz erwähnten as-Diäthylharnstoffs, $(C_2H_5)_2N.CO.NH_2$, folgte ich den näheren Angaben von Franchimont[2]). Die durch einen intensiv süßen Geschmack ausgezeichnete Substanz ist in Wasser spielend löslich.

Eine Lösung von 11,6 g Diäthylharnstoff ($C_5H_{12}ON_2$; M = 116) in 80 ccm Wasser ward mit 80 ccm Lauge (2 Mol. NaOH) versetzt und 129 ccm Natriumhypochloritlösung (1 Mol. NaOCl) hinzugefügt. Die Mischung färbte sich unter spontaner Erwärmung und mäßiger Stickstoffentwicklung hellgelb und nahm einen eigentümlichen, pyridinähnlichen Geruch an. Nach 12stündigem Stehen ward die alkalische Lösung bis auf ein geringes Volumen abdestilliert. Das alkalisch reagierende Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der weiße, kristallinische Rückstand ward in wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumcyanat versetzt; weder direkt noch durch Einengen konnte das schwer lösliche Diäthylsemicarbazid[3]), $(C_2H_5)_2N.NH.CO.NH_2$, erhalten werden. Das Destillat war also frei von Diäthylhydrazin.

Benzhydrazid und Natriumhypochlorit.

Eine Lösung von 6,8 g Benzhydrazid ($C_7H_8ON_2$; M = 136) in der 20fachen Menge Wasser ward unter Eiskühlung und Umschütteln allmählich mit 32 ccm Natriumhypochloritlösung ($^1/_2$ Mol. NaOCl) versetzt. Unter lebhafter Gasentwicklung schied sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab. Derselbe

[1]) Ann. Chem. 119, 360 (1861).
[2]) Rec. des trav. chim. 2, 122 (1883).
[3]) Emil Fischer, Ann. Chem. 199, 312 (1879).

wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Seine Menge betrug nach dem Trocknen im Vakuum 2 g. Die Substanz begann gegen 150° zu sintern, schmolz aber erst gegen 185° zu einer klaren Flüssigkeit. Beim Umkristallisieren aus 30 ccm Alkohol schieden sich beim Erkalten 1,1 g wieder ab in Form farbloser, glänzender Nadeln, die nunmehr scharf bei 205° schmolzen. Die Verbindung spaltete beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Benzaldehyd ab, in der schwefelsauren Lösung ließ sich darnach Hydrazin nachweisen.

Zur quantitativen Bestimmung wurden 0,8921 g Substanz mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure im Wasserdampfstrome destilliert, der übergehende Benzaldehyd in überschüssiger Hydrazinsulfatlösung aufgefangen und das abgeschiedene Benzaldazin auf gewogenem Filter gesammelt. Die schwefelsaure Lösung wurde darauf noch eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, nach dem Verdünnen mit Wasser mit Benzaldehyd geschüttelt und das so erhaltene Benzaldazin gleichfalls zur Wägung gebracht.

	Ber. für $C_6H_5.CO.NH.N:CH.C_6H_5$:	Gefunden:
Benzaldazin im Destillat:	0,41 g	0,38 g
Benzaldazin im Rückstand:	0,83 g	0,86 g

Die aus dem Destillat und aus dem Rückstand erhaltenen Mengen Benzaldazin stehen also im Verhältnis von 1:2 zueinander, wie es die Formel verlangt. Auch die Analyse ergab für Benzalbenzhydrazid stimmende Zahlen:

0,2220 g Substanz gaben 24,7 ccm N bei 20° und 764 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
N	12,50	12,80 %.

Die Ausbeute an reinem Benzalbenzhydrazid betrug 19,6%.

Das alkalische Filtrat enthielt noch viel unverändertes Benzhydrazid; beim Schütteln einer Probe mit Benzaldehyd fiel in reichlicher Menge Benzalbenzhydrazid aus. Es gelang aber nicht, durch Zusatz von weiterem Hypochlorit die Ausbeute an Benzalbenzhydrazid wesentlich zu vermehren.

Läßt man umgekehrt eine wäßrige Lösung von Benzhydrazid in überschüssige Natriumhypochloritlösung (2 Mol. NaOCl) eintropfen, so erhält man unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein gelbes Öl, das sich beim Stehen mit der alkalischen Lösung rasch dunkel färbt, während die Mischung zugleich einen unangenehmen, an Isonitril erinnernden Geruch annimmt. Diese Reaktion wurde noch nicht näher untersucht.

Eine vorher mit Kohlensäure gesättigte alkalische Hypochloritlösung (1 Mol. NaOCl) gab mit einer wäßrigen Lösung von Benzhydrazid kein Benzalbenzhydrazid, sondern Dibenzhydrazid vom Schmelzpunkt 233° und den bekannten Eigenschaften.

Beim Eintragen der natronalkalischen Natriumhypochloritlösung in eine Lösung von Benzhydrazid in stark verdünnter Essigsäure wurde ein rötlichweißer Niederschlag erhalten, der ein Gemenge von Azodibenzoyl und Dibenzhydrazid darstellte; derselbe war teilweise mit roter Farbe in Äther löslich, aus der ätherischen Lösung schied sich beim Verdunsten Azodibenzoyl[1]) vom Schmelzpunkt 118—120° ab. Beim Erwärmen mit Alkohol ging der Niederschlag unter lebhafter Stickstoffentwicklung in Lösung; beim Erkalten der alkoholischen Lösung fielen glänzende Nadeln aus, die bei 206° schmolzen. Dieselben lieferten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Benzaldehyd und bestanden wahrscheinlich aus Tribenzoylhydrazin, dem Zersetzungsprodukt des Azodibenzoyls beim Kochen mit Alkohol.

Natriumhypochlorit liefert also bei der Einwirkung auf Benzhydrazid je nach den Bedingungen entweder Benzalbenzhydrazid oder Dibenzhydrazid und Azodibenzoyl.

Mainz, den 8. Oktober 1907.

---

[1]) Stollé und Benrath, Ber. **33**, 1769 (1900); dies. Journ. [2] **70**, 264 (1904); Mohr, dies. Journ. [2] **70**, 281 (1904).

78. Über die Reduktion von Azokörpern durch Natriumhydrosulfit; [1])

von

Hartwig Franzen und **P. Stieldorf.**

Nachdem Natriumhydrosulfit durch die schönen Untersuchungen von Bernthsen und seinen Mitarbeitern leicht zugänglich gemacht worden ist, hat es in neuerer Zeit vielfach Anwendung als Reduktionsmittel, namentlich in der Technik, gefunden. Wir erinnern nun an die Verwendung zum Ansetzen von Indigoküpen, zum Ätzen usw. Die Reaktionsgleichung, nach welcher Hydrosulfit und Azokörper aufeinander einwirken, ist unseres Wissens bisher nicht genauer untersucht worden; es schien nun aber doch der Mühe wert zu sein, eine derartige Untersuchung in Angriff zu nehmen, da sich zwei Reaktionsmöglichkeiten voraussehen lassen.

Bekannt ist, daß bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf einen Azofarbstoff, ebenso wie bei der Reduktion durch Zinnsalz, zwei dem Azokörper entsprechende primäre Amine entstehen. (Siehe Eug. Grandmougin: „Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel für organische Substanzen[2]), wo sich auch ausführliche Literaturangaben finden). Das Natriumhydrosulfit aber kann bei der Reaktion möglicherweise zweierlei Veränderungen erleiden. Einerseits kann es sich in der Weise umsetzen, daß aus 1 Mol. Hydrosulfit unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser 2 Mol. Bisulfit entstehen:

$$Na_2S_2O_4 + 2H_2O = 2NaHSO_3 + H_2.$$

Andererseits können aus 1 Mol. Natriumhydrosulfit, unter Aufnahme von 3 Mol. Wasser, 1 Mol. Bisulfit und 1 Mol. Bisulfat entstehen:

$$Na_2S_2O_4 + 3H_2O = NaHSO_3 + NaHSO_4 + 2H_2.$$

Diese letztere Gleichung entspricht der bei der Einwirkung von freiem Sauerstoff auf Natriumsulfit eintretenden Reaktion:

---

[1]) Eingegangen am 14. Oktober 1907.

[2]) Dies Journ. [2] 76, 124.

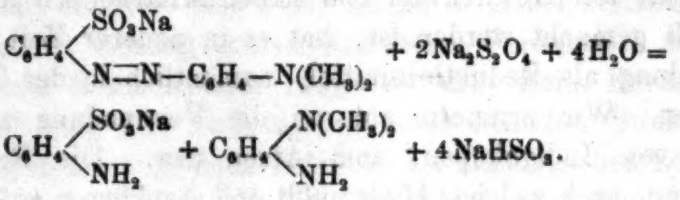
$$Na_2S_2O_4 + O_2 + H_2O = NaHSO_3 + NaHSO_4,$$

wie sie von Julius Meyer[1]) erkannt wurde, während die der ersten Gleichung entsprechende Reaktion

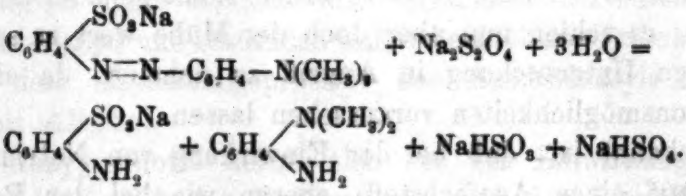
$$2Na_2S_2O_4 + O_2 + 2H_2O = 4NaHSO_3$$

hierbei nur in ganz untergeordnetem Maße eintritt. Die Reaktion zwischen Azokörpern, z. B. Helianthin, und Natriumhydrosulfit wird also nach einer der beiden folgenden Reaktionen verlaufen können:

I.



II.



Um zwischen diesen beiden Gleichungen zu entscheiden, können zwei Wege eingeschlagen werden.

Der erste Weg besteht darin, daß man den Jodverbrauch einer Natriumhydrosulfitlösung vor und nach der Einwirkung eines Azokörpers bestimmt und daraus in folgender Weise auf die Reaktionsgleichung schließt. Nach den Gleichungen I und II entsteht in beiden Fällen Sulfit und zwar nach I doppelt soviel als nach II. Nun erfordert nach Bernthsen[2]) 1 Mol. Natriumhydrosulfit 6 Atome Jod zur Oxydation,

$$Na_2S_2O_4 + 6J + 4H_2O = 2NaHSO_4 + 6HJ,$$

während Natriumsulfit nur 2 Atome Jod verbraucht,

$$Na_2SO_3 + 2J + H_2O = Na_2SO_4 + 2HJ.$$

Verläuft nun die Wirkung nach Gleichung I, so muß die Natriumhydrosulfitlösung nach der Einwirkung eines Azokörpers $^1/_3$ der Menge Jod, welche vor der Einwirkung erforderlich

---

[1]) Zeitschr. für anorg. Ch. 34, 56 (1903).

[2]) Ann. Chem. 208, 162.

waren, verbrauchen. Verläuft die Reaktion dagegen nach Gleichung II, so muß die Natriumhydrosulfitlösung nach der Einwirkung eines Azokörpers nur $^1/_3$ der Jodmenge, welche vorher erforderlich waren, verbrauchen. Das technische Natriumhydrosulfit B. A. S. F., mit dem wir unsere Versuche angestellt haben, enthält noch geringe Mengen Natriumsulfit und Natriumthiosulfat, die beide ebenfalls Jod verbrauchen. (Nach Binz[1]) enthält das technische Natriumhydrosulfit 32,59% S in Form von Hydrosulfit, 2,06% in Form von Sulfit und 0,89% in Form von Thiosulfat). Diese Substanzen können aber vollkommen vernachlässigt werden, da sie ja bei der Behandlung mit dem Azokörper nicht verändert werden.

Bei der Ausführung der Versuche wurde in der Weise verfahren, daß eine bestimmte Menge Natrjumhydrosulfit, unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln, in luftfreiem Wasser aufgelöst und ein bestimmter Teil dieser Lösung, unter Zusatz von Natriumacetat, so lange mit $n/_{10}$-Jodlösung versetzt wurde, bis Farbenumschlag eintrat. Dann wurde ein zweiter Teil derselben Lösung so lange mit der Lösung eines Azokörpers versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat und nun wieder mit $n/_{10}$-Jodlösung titriert. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

I. 25 ccm Natriumhydrosulfitlösung verbrauchten 17 ccm $n/_{10}$-Jodlösung.

25 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit p-Sulfanilsäure-azo-α-naphtol 11,4 ccm $n/_{10}$-Jodlösung.

25 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit $NaSO_3.C_{10}H_6.N=N.C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$ 11,5 ccm $n/_{10}$-Jodlösung.

25 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit Helianthin 11,3 ccm $n/_{10}$-Jodlösung.

II. 20 ccm Natriumhydrosulfitlösung verbrauchten 31,8 ccm $n/_{10}$-Jodlösung.

20 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit p-Sulfanilsäure-azo-α-Naphtol 21,0 ccm $n/_{10}$-Jodlösung.

20 ccm derselben Hydrosulfitlösung verbrauchten nach der Behandlung mit Helianthin 21,0 ccm $n/_{10}$-Jodlösung.

Aus den erhaltenen Zahlen geht mit voller Deutlichkeit hervor, daß die Reaktion nach der Gleichung I verlaufen muß.

[1]) Ber. 38, 3832.

Berechnet man aus dem Jodverbrauch der Natriumsulfitlösung vor der Einwirkung des Azokörpers den Jodverbrauch nach der Einwirkung, gemäß Gleichung I, so müssen, wenn vorher 17 ccm Jodlösung (Versuchsreihe I) erforderlich waren, nachher theoretisch 11,32 ccm verbraucht werden, während 11,4 bis 11,5 bis 11,3 ccm gefunden wurden und bei einem ursprünglichen Verbrauch von 31,8 ccm theoretisch 21,2, während 21,0 bis 21,0 gefunden wurden.

Der zweite Weg besteht darin, daß man die Menge der Schwefelsäure in der Hydrosulfitlösung vor und nach der Einwirkung des Azokörpers bestimmt. Verläuft die Reaktion nach Gleichung I, so darf nach der Behandlung mit dem Azokörper eine Vermehrung der Schwefelsäure nicht eingetreten sein; verläuft dagegen die Reaktion nach Gleichung II, so muß eine der angewandten Menge Azokörper entsprechende Vermehrung der Schwefelsäure stattgefunden haben.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß zunächst in einem bestimmten Teile der Hydrosulfitlösung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, in einem Kohlendioxydstrome, sämtliches Hydrosulfit, Sulfit und Thiosulfat zerstört und mit Bariumchlorid gefällt wurde. Dann wurde dieselbe Menge Hydrosulfitlösung mit dem Azokörper behandelt, mit Salzsäure gekocht und wiederum die Schwefelsäure bestimmt. Es wurden folgende Versuchszahlen erhalten:

I. 50 ccm Hydrosulfitlösung (enthaltend 0,4813 g techn. Natriumhydrosulfit) gaben 0,0224 g $BaSO_4$.

50 ccm derselben Hydrosulfitlösung gaben nach der Behandlung mit Helianthin 0,0537 g $BaSO_4$.

II. 50 ccm Hydrosulfitlösung (enthaltend 0,5233 g techn. Natriumhydrosulfit) gaben 0,0478 g $BaSO_4$.

50 ccm derselben Hydrosulfitlösung gaben nach der Behandlung mit Helianthin 0,0825 g $BaSO_4$.

III. 50 ccm Hydrosulfitlösung (enthaltend 0,5844 g techn. Natriumhydrosulfit) gaben 0,0812 g $BaSO_4$.

50 ccm derselben Hydrosulfitlösung gaben nach der Behandlung mit Helianthin 0,1043 g $BaSO_4$.

IV. 100 ccm Hydrosulfitlösung (enthaltend 0,5179 g techn. Natriumhydrosulfit) gaben 0,0570 g $BaSO_4$.

100 ccm derselben Hydrosulfitlösung gaben nach der Behandlung mit p-Sulfanilsäure-azo-α-Naphtol 0,0633 g $BaSO_4$.

Wie aus den Versuchszahlen hervorgeht, findet allerdings eine kleine Vermehrung der Schwefelsäure statt, wenn man eine Hydrosulfitlösung mit einem Azokörper behandelt; aber diese Vermehrung reicht auch nicht entfernt an die theoretisch erforderliche heran. Es geht auch aus diesen Versuchen mit voller Klarheit hervor, daß die Reaktion zwischen Natriumhydrosulfit und Azokörpern nach Gleichung I verlaufen muß.

Über die Reaktionsgleichung zwischen Natriumhydrosulfit und Nitroso- und Nitrokörpern, über die Verwendung von Azokörpern zur Gehaltsbestimmung von Hydrosulfiten und über die Verwendung dieser zur Titration von Azokörpern soll später berichtet werden.

Beiträge zur Kenntnis der Thiazine;

von

R. Gnehm.

II.

Über Derivate des Tetraäthylthionins.

Bearbeitet mit Herrn A. Schindler.[1])

Theoretischer Teil.

Tetraäthylthionin, das in der Folge der Kürze halber als Äthylenblau bezeichnet werden soll, besitzt im Vergleich zu Methylenblau eine wesentlich erhöhte Reaktionsfähigkeit. Während das letztere bei der Einwirkung von ziemlich konzentrierter Salpetersäure und von Nitrit in guter Ausbeute Nitromethylenblau liefert, wird diese Stufe beim Äthylenblau rasch durchlaufen; es entsteht ein roter Farbstoff, dessen grüne Kristalle in Alkohol mit zinnoberroter Fluorescenz löslich sind und die das Nitrat einer Base von der Zusammensetzung $C_{16}H_{15}N_5O_5S$ darstellen. Hierbei sind zwei Äthylgruppen verdrängt worden,

[1]) Auszug aus der Inaug.-Dissert. des Herrn Alfred Schindler: „Derivate des Tetraäthylthionins". Zürich 1906.

so daß sich die Formel des Nitrates, $C_{16}H_{16}N_6O_8S$, auflösen läßt in:

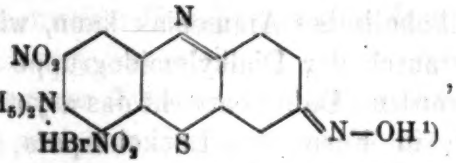
$$(C_{12}H_8N_4O_6S),\ (N(C_2H_5)_2),\ (NO_2).$$

Nachdem dies festgestellt, war zu untersuchen, was an Stelle der eliminierten Diäthylamido-Gruppe getreten sei und in welcher Form die eingewanderten N- und O-Atome vorliegen. Anfänglich vermuteten wir in dem fraglichen Körper ein Analogon des bisher als Sulfon aufgefaßten Methylenazur; durch die Untersuchungen von Kehrmann[1]) und Bernthsen[2]) hat sich inzwischen herausgestellt, daß dieses kein Sulfon ist und daß die Sulfone dieser Reihe jedenfalls ganz andere Eigenschaften haben müßten.

Es galt somit nur mehr die Frage zu entscheiden, ob der Stickstoff in Form von Nitro- oder Nitrosogruppen vorhanden, oder ob möglicherweise die Diäthylamidogruppe durch Hydroxyl- bezw. Chinonsauerstoff ersetzt sei. (Vergleiche die Bildung von Methylenviolett aus Methylenblau).[3]) Um hierüber ins Reine zu kommen, wurde die Menge Wasserstoff bestimmt, welche bei totaler Reduktion von der Substanz aufgenommen wird. Wäre der Körper ein Derivat des Äthylenvioletts (des Diäthylamidothiazons), so müßten, gemäß der Bruttozusammensetzung des Bromhydrates: $C_{16}H_{16}N_5O_5SBr$, vier Sauerstoffatome mit drei Stickstoffatomen verbunden, d. h. es müßte ein Nitrodinitrosoderivat entstanden sein, was in Anbetracht der bei der Bildung vorhandenen, energisch wirkenden Oxydationsmittel recht unwahrscheinlich ist. Ein solcher Körper müßte bei der Reduktion unter Aufnahme von 16 Wasserstoffatomen einen sauerstoffhaltigen Körper liefern, es wäre denn, daß die OH-Gruppe bezw. die Chinongruppe dabei durch H ersetzt würde, was der Aufnahme von 18 Wasserstoffatomen entspräche. Nun ergibt aber das Experiment, daß bei der Reduktion genau 16 H aufgenommen werden, und die Analyse des Reduktionsproduktes stimmt auf einen sauerstofffreien Amidokörper. Damit ist erwiesen, daß der Sauerstoff nicht direkt an den Kern gebunden sein kann und daß die Diäthyl-

[1]) Ber. 39, 1403 (1906).
[2]) Ber. 39, 1804 (1906).
[3]) Bernthsen, Ann. Chem. 230, 171.

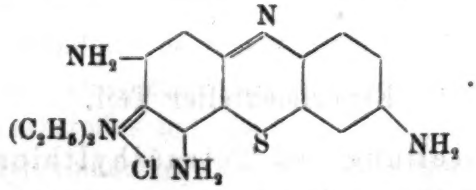
amidogruppe durch einen N- und O-haltigen Rest verdrängt worden sein muß. Als wahrscheinlichste Formel kommt die eines Dinitroisonitrosodiäthylamidothionins in Betracht:



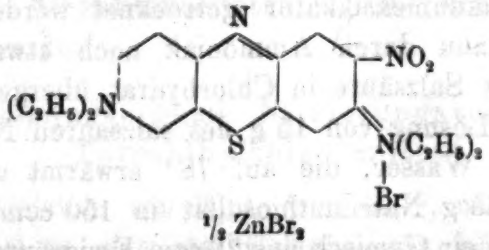
[1])

wozu allerdings zu bemerken ist, daß die Stellung der Nitrogruppen nicht bestimmt werden konnte. (Eine tautomere Auffassung der (N—OH)-Gruppe ist natürlich nicht ausgeschlossen.)

Durch Reduktion läßt sich aus dieser Verbindung der Leukokörper des Diäthyltetramidothiazins darstellen, der durch Oxydation in den entsprechenden Farbstoff, d. h. in ein diäthyliertes Tetramidothiazin verwandelt wird:



Die Leichtigkeit, mit der das Äthylenblau in den roten Körper übergeht, nötigte zu besonderen Vorsichtsmaßregeln, um die Reaktion in einem früheren Stadium aufzuhalten. Durch Nitrierung in Eisessig mit der theoretischen Menge Salpetersäure gelang die Bildung von Mononitroäthylenblau. Das Analogon des Methylengrüns ist wesentlich leichter löslich, als dieses. Die Isolierung, gleichwie die einiger anderer der dargestellten Farbstoffe, ließ sich erst durch die Darstellung der Bromzinkdoppelsalze bewerkstelligen:

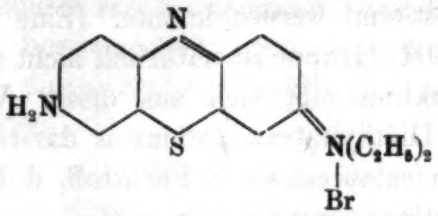


Dieser Nitrokörper läßt sich leicht in die Amidoverbindung, tetraäthyliertes Triamidothiazin, verwandeln.

[1]) wobei sich ebenso gut die Kehrmannsche Thionin-Formel anwenden läßt.

Ebenso leicht wie die NO_2-Gruppe, läßt sich Brom in den Thiazinkern einführen unter Bildung eines bromierten Äthylenblaus.

Durch alkoholisches Ammoniak kann, wie beim Methylenblau, ein Austausch der Dialkylamidogruppe gegen den Aminrest bewirkt werden. Dabei entsteht das asymmetrische Diäthyldiamidothiazin in Form des Leukokörpers, der sich an der Luft sofort zum entsprechenden Farbstoff oxydiert:



Experimenteller Teil.

Darstellung des Tetraäthylthionins.

Das Tetraäthylthionin wurde nach dem Thiosulfatverfahren, gemäß nachstehenden Angaben, dargestellt.

Eine Lösung von 200 g Diäthylanilin in 400 g konzentrierter 33 prozent. Salzsäure wird auf ca. $-7°$ abgekühlt und unter stetem Umrühren tropfenweise mit einer Lösung von 100 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser versetzt. Durch plötzliches Ausscheiden des Nitrosodiäthylanilinchlorhydrates erstarrt die Lösung zu einem Brei von gelben Kristallen, die durch Nutschen von der Mutterlauge getrennt und auf Tontellern im Vakuumexsikkator getrocknet werden. Aus der Mutterlauge kann durch Ammoniak noch etwas Base ausgefällt und mit Salzsäure in Chlorhydrat übergeführt werden.

Zu einer Lösung von 15 g des salzsauren Nitrosodiäthylanilins in 3 l Wasser, die auf 78° erwärmt ist, wird eine Lösung von 45 g Natriumthiosulfat in 150 ccm Wasser und darauf langsam ein Gemisch aus 26 ccm Essigsäure (40 prozent.), 11 ccm Salzsäure (33 prozent.) und 26 ccm Wasser eingetragen und die Temperatur auf 85° erhöht. Die Reduktion ist beendigt, wenn eine Probe mit Ammoniak keinen grünen Niederschlag mehr gibt. Jetzt gibt man 10 g Diäthylanilin, gelöst

in 10 g Salzsäure, sowie 10 g Chlorzinklösung (spez. Gew. 1,71) hinzu, versetzt ganz allmählich mit einer Lösung von Natriumbichromat (12 g in 200 ccm Wasser) und kocht ca. $1^1/_4$ Stunden lang unter portionenweiser Zugabe von 10 g Zinkoxyd. Schlägt die Farbe der Lösung von kirschrot durch grün in blau um, so erfolgt ein weiterer Zusatz von Natriumbichromat (6 g in 100 ccm Wasser) und zum Schlusse von 60 ccm konzentrierter Salzsäure. Durch Aussalzen mit 150 g Kochsalz wird das Chlorzinkdoppelsalz in Form eines schwarzblauen Pulvers gewonnen.

Versuche zur Nitrosierung bezw. Nitrierung des Tetraäthylthionins.

Die Versuchsanordnungen entsprachen den beim Methylenblau erwähnten.

Zunächst handelte es sich darum, das Äthylenblau zinkfrei zu machen. Dies geschah durch Versetzen der wäßrigen Lösung des Farbstoffes mit Soda; z. B.:

2 g Äthylenblauchlorzinkdoppelsalz wurden in 25 ccm Wasser gelöst, mit einer konzentrierten Lösung von 0,26 g Soda und etwas Zinkoxyd versetzt, nach dem Filtrieren auf 100 ccm verdünnt und mit 20 ccm Salpetersäure (36° Bé.) und 20 ccm Natriumnitritlösung (1 : 5) vermischt, wobei nitrose Dämpfe auftraten. Nach dreistündigem Erwärmen auf 40° und nachherigem Stehenlassen schied sich ein bronzeglänzendes Harz ab.

Zahlreiche Abänderungen in der Ausführung der Versuche ergaben als übereinstimmendes Endresultat stets die Bildung des Äthylenblau-Nitrates, wie durch die Analyse festgestellt wurde.

Nitrosierungs- bezw. Nitrierungsversuche am Tetraäthylthioninnitrat.

Beim Einleiten von N_2O_3 (aus As_2O_3 und konzentrierter Salpetersäure) in eine methylalkoholische Lösung des Farbstoffnitrates geht die blaue Farbe in ein dunkelgrünstichiges Blau über. Nach einiger Zeit scheiden sich grüne, glänzende Kristalle aus, die in Alkohol und in Wasser mit blauroter Farbe löslich sind. Die alkoholische Lösung fluoresziert stark.

Der gleiche Körper entsteht, wenn zur methyl- oder äthylalkoholischen Lösung des Äthylenblaus (Nitrat) Natriumnitrit oder Amylnitrit und konzentrierte Salpetersäure zugegeben werden.

Am besten läßt er sich auf folgende Weise gewinnen.

40 g Äthylenblau (Zinkdoppelsalz) werden mit 700 ccm Essigsäure (50 prozent.) und 300 ccm Salpetersäure von 36° Bé. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler während 2 Stunden schwach erwärmt. Unter Aufschäumen entwickeln sich Stickoxyde, während die Farbe grün, dann blaurot wird. Beim Erkalten scheiden sich grüne Kristalle aus. Ausbeute: 22 g an neuem Farbstoff. Dieser löst sich leicht in Alkohol und kann daraus umkristallisiert werden.

Kristallwasserbestimmung. Diese wurde durch Erwärmen im Vakuum bei 30 mm und 105° vorgenommen.

0,2679 g Substanz gaben 0,0044 g H_2O.
0,4075 g Substanz gaben 0,0061 g H_2O.

1. 0,1799 g lufttrockne Subst. gaben 0,2727 g CO_2 u. 0,0548 g H_2O.
2. 0,2100 g lufttrockne Subst. gaben 0,3242 g CO_2 u. 0.0737 g H_2O.
3. 0,1880 g lufttrockne Subst. gaben 0,2908 g CO_2 u. 0,0601 g H_2O.
4. 0,1239 g lufttrockne Substanz gaben 20,30 ccm N bei 726,4 mm und 16°.
5. 0,1988 g lufttrockne Substanz gaben 0,0977 g $BaSO_4$.
6. 0,2017 g lufttrockne Substanz gaben 0,1058 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_6O_3S$, $\frac{1}{2}$ H_2O:

C 41,61, H 3,68, N 18,25, S 6,94, H_2O 1,95 %.

	Gefunden:							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.		
C	41,80	42,10	42,18	—	—	—	—	— %
H	3,45	3,90	3,55	—	—	—	—	— „
N	—	—	—	18,23	—	—	—	— „
S	—	—	—	—	6,89	7,20	—	— „
H_2O	—	—	—	—	—	—	1,64	1,49 „.

Analyse des wasserfreien Nitrates.

1. 0,1931 g Substanz gaben 0,3041 g CO_2 und 0,0617 g H_2O.
2. 0,1536 g Substanz gaben 25,2 ccm N bei 15,9° und 726 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_6O_3S$:	Gefunden: 1.	2.
C	42,68	43,04	— %
H	3,53	3,54	— „
N	18,62	—	18,62 „.

Bestimmung der Äthylgruppen nach der Methode von J. Herzig und H. Meyer:[1])

0,2020 g des Nitrates lieferten 0,1749 g AgJ, entspr. 10,71 % C_2H_5.

Aus der Formel $C_{16}H_{16}N_6O_8S$ ergeben sich für zwei Äthylgruppen: 12,60 %. Da bei schwefelhaltigen Substanzen infolge der Bildung von Merkaptanen immer ein Minus an Äthyl erhalten wird, stimmt das Resultat befriedigend mit der Annahme zweier Äthylgruppen.

Ein Versuch, im Nitrat die Salpetersäure zu titrieren, hatte keinen Erfolg.

Gestützt auf die Ergebnisse, läßt sich die Formel für den Farbstoff weiter auflösen in:

$$C_{12}H_6O_6N_4SN(C_2H_5)_2.NO_3.$$

Zur weiteren Charakterisierung des neuen Diäthylthioninderivates erwies sich die Darstellung anderer Salze als zweckmäßig.

Bromhydrat. 1 g Nitrat wird in 40 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung in 7 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure und 10 ccm Methylalkohol, die sich in einem Kristallisiergefäß befinden, hineinfiltriert. Die Farbe schlägt sofort in ein violettstichiges Blau um. Das Bromhydrat kristallisiert in grünen Kristallen; beim raschen Abkühlen fällt es als braunes Pulver aus. Die erste Fraktion ergab 0,5 g Bromhydrat, das aus 15 ccm Methylalkohol umkristallisiert wurde.

1. 0,3109 g verloren bei 30 mm und 110° 0,0054 g.
2. 0,2161 g lufttrockene Subst. gaben 0,3190 g CO_2 u. 0,0704 g H_2O.
3. 0,1027 g lufttrockene Substanz gaben 13,26 ccm N bei 17,2° und 725,4 mm.
4. 0,1835 g lufttrockene Substanz gaben 0,0728 g AgBr.
5. 0,1563 g lufttrockene Substanz gaben 0,0622 g AgBr und 0,0736 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_6O_8SBr$, $\frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	
C	40,05	—	40,28	—	—	—	%
H	3,55	—	3,62	—	—	—	„
N	14,64	—	—	14,27	—	—	„
S	6,69	—	—	—	—	6,46	„
Br	16,71	—	—	—	16,88	16,93	„
H_2O	1,87	1,74	—	—	—	—	„.

[1]) Ber. **27**, 319 (1894); Wien. Mon. **15**, 613 (1894); **16**, 599 (1895); **18**, 379 (1897).

Weitere Untersuchungen wurden durchwegs am Bromhydrat vorgenommen.

Quantitative Reduktion. Die Versuche wurden genau wie beim Methylderivat (S. 411) ausgeführt.

Es ergaben sich folgende Resultate:

1 g Zinn entwickelt = 192,5 ccm H bei 0° und 760 mm.

Angewandt: 0,0387 g Bromhydrat (wasserfrei);
0,2490 g Zinn.

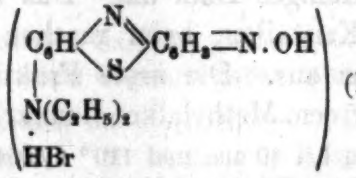
0,2490 g beanspruchen	= 47,93 ccm H
Es restierten 37,5 ccm H bei 719,9 mm und 13°, ist bei 0° und 760 mm	= 33,38 ccm H
0,0387 g Substanz verbrauchten somit	= 14,55 ccm H
0,1 g Farbstoff verbrauchen also	= 37,06 ccm H.

0,1 g Farbstoff verbraucht theoretisch 38,1 ccm H, sofern 16 Atome Wasserstoff zur Reduktion notwendig sind; für 17 H betrüge das entsprechende Volumen 40,5 ccm.

0,0469 g Farbstoff (kristallwasserhaltig) verbrauchten: 17,43 ccm H bei 0° und 760 mm,

d. h. 0,1 g Farbstoff verbrauchten = 37,16 ccm H.
Theoretischer Verbrauch für 16 H = 37,4 ccm H.

Zur Bildung des Leukokörpers sind zwei Wasserstoffatome erforderlich, somit ergibt sich als Formel:



wobei, wie oben erwähnt, die Stellung der NO_2-Gruppen unbestimmt ist. Danach wäre die eine $N(C_2H_5)_2$-Gruppe durch den Isonitrosorest ersetzt worden; andere Interpretationen, z. B. die Annahme der Bildung eines Trinitroderivates, würden wesentlich verschiedene Reduktionswerte verlangen.

Eigenschaften des Bromhydrates des Diäthylthioninderivates. Es löst sich in Wasser, Methyl-, Äthylalkohol und Essigsäure mit blauroter Farbe. Die Lösungen zeigen Dichroismus; mit Ausnahme der wäßrigen Lösung fluoreszieren sie stark. Konz. Schwefelsäure löst den Körper mit malachitgrüner Farbe (Thionol gibt eine blaue Lösung); durch allmähliches Verdünnen wird eine Farbenänderung über Blau nach Rosarot bewirkt.

In Äther und in Benzol ist der Farbstoff unlöslich. Versetzt man das mit Wasser vermischte Bromhydrat mit Natronlauge, so fällt die Base in braunen Flocken aus. Durch Salzsäure läßt sie sich wieder in den ursprünglichen Farbstoff überführen. Die trockne Substanz ist in Lauge nicht löslich, was auf Abwesenheit der Sulfoxydgruppe hinweist[1]); beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie.

Phenylhydrazin gibt mit der essigsauren Lösung einen braungelben Niederschlag, der sich in Methylalkohol zunächst farblos auflöst: allmählich nimmt die Lösung eine schwach rote Färbung an.

Eisenchlorid erzeugt eine blutrote Färbung mit einem Stich ins Gelbgrüne. Durch Ferricyankalium entsteht eine fleischrote Lösung, die sich nach einiger Zeit unter Bildung eines Niederschlages trübt.

Mit Phenol und konz. Schwefelsäure bildet sich eine grüne Lösung, die, in verdünnte Natronlauge gegossen, blaustichig rote Farbe annimmt.

Eine methylalkoholische Lösung des Farbstoffes wird auf Zusatz von Anilin violett.

Das Chlorhydrat läßt sich analog dem Bromhydrat in derben Kristallen gewinnen.

Ein ähnlicher Körper ist bereits von Bernthsen bei der Arbeit über Methylenblau[2]) beobachtet, aber nicht weiter untersucht worden.

Der vorstehend beschriebene rote Farbstoff zeigt in wäßriger Lösung im Formanekschen Spektroskop (zur Einstellung der Hauptstreifen von Methylenblau mit $\lambda = 669$) einen Streifen $\lambda = 573$. Ammoniak führt zur Entfärbung und Trübung. In Alkohol ist $\lambda = 573{,}4$. Absorptionsband in Blau. Mit Ammoniak wird die Lösung stumpforange. Die Streifen verschwinden, die Absorption in Blau bleibt.

Darstellung des Triamidoleukodiäthylthionins.

Zur Reduktion des Dinitroisonitrosodiäthylthionins empfiehlt sich folgende Methode:

---

[1]) Bernthsen, Ann. Chem. 230, 122.
[2]) Ann. Chem. 230, 143.

2 g Farbstoffnitrat werden in 100 ccm warmen Wassers aufgenommen, in die erkaltete Lösung 12 g Zinnchlorür, vermischt mit 24 ccm Wasser, eingegeben und unter Schütteln Salzsäuregas eingeleitet. Nach ca. 10 Minuten langem Einleiten hat das Reaktionsprodukt eine hellbraune Farbe angenommen. (Bei zu starker Konzentration scheidet sich ein brauner, schlammartiger Körper aus.) Die (im Kohlensäurestrom) heißfiltrierte Lösung wird in einem geschlossenen Erlenmeyer-Kolben in den Eisschrank zur Kristallisation gestellt. Nach einiger Zeit schießen lange, weiße Nadeln des entstandenen Leukokörpers an. Dieser ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Durch Umkristallisieren aus einem der genannten Lösungsmittel, in Gegenwart von konz. Salzsäure, ergeben sich zwei Produkte, die sich durch den verschiedenen Salzsäuregehalt unterscheiden.

Triamidoleukodiäthylthionin, umkristallisiert aus Methylalkohol und Salzsäure:

0,1979 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 80°—100° und 20 mm = 0,0371 g.

	Berechnet für $C_{16}H_{21}N_5S(3HCl) + 3CH_3.OH$:	Gefunden:
$CH_3.OH$	18,46	18,74 %

1. 0,0904 g Substanz (vakuumgetrocknet) gaben 18,9 ccm N bei 16,2° und 713,5 mm.
2. 0,1004 g Substanz (vakuumgetrocknet) gaben 15 ccm N bei 16,2° und 716,5 mm.
3. 0,1055 g Substanz (vakuumgetrocknet) gaben 0,0586 g $BaSO_4$.
4. 0,0431 g Substanz (vakuumgetrocknet) gaben 0,0433 g AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{21}N_5S(3HCl)$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	
N	16,52	16,78	16,38	—	—	%
S	7,55	—	—	7,61	—	„
Cl	25,04	—	—	—	24,73	„.

Triamidoleukodiäthylthionin, umkristallisiert aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure.

0,6060 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 85° und 14 mm = 0,1122 g.

	Berechnet für $C_{16}H_{21}N_5S(2HCl) + 5H_2O$:	Gefunden:
H_2O	18,82	18,61 %

1. 0,1141 g Substanz (vakuumgetrocknet) gaben 18,6 ccm N bei 19,5° und 726 mm.

2. 0,1232 g Substanz (vakuumgetrocknet) gaben 0,0725 g $BaSO_4$ und 0,0909 g AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{21}N_5S(2HCl)$:	Gefunden: 1.	2.
N	18,07	17,77	— %
S	8,27	—	8,08 „
Cl	18,26	—	18,25 „ .

Das Produkt stellt somit ein Dichlorhydrat vor. Der trockene Leukokörper ist sehr beständig gegen Luftsauerstoff. Versetzt man eine wäßrige Lösung mit Natronlauge, so fällt sofort die hellbraune Base aus, die sich rasch oxydiert. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°.

Das Triamidoleukodiäthylthionin kann leicht in das entsprechende Triamidodiäthylthionin übergeführt werden. Löst man z. B. $^1/_2$ g des Leukokörpers in ca. 25 ccm Methylalkohol und versetzt mit 0,35 g wasserfreiem Eisenchlorid, so fällt der Farbstoff sofort, beinah quantitativ, als schwarzer Brei aus. Um die umständliche Isolierung des Leukoderivates zu umgehen, kann man folgendermaßen verfahren:

3 g Dinitroisonitrosodiäthylthioninnitrat werden in 150 ccm Methylalkohol gelöst, mit 35 ccm konz. Salzsäure versetzt und mit 15 g Zinkstaub reduziert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade auf 60°—70° erwärmt und mit 2,5 g wasserfreiem Eisenchlorid oxydiert. Beim Abkühlen scheiden sich nach und nach schöne schwarze Kristalle des Triamidodiäthylthionins aus. Reinigungsversuche durch Umkristallisieren oder durch Herstellung des Bromhydrates usw. blieben erfolglos. Zur Analyse mußten deshalb die direkt erhaltenen Kristalle nach dem Waschen mit Alkohol und wenig Wasser verwendet werden.

Auf Platinblech verbrannt, hinterläßt der Körper eine zinkhaltige Asche.

Die Bestimmung von Cl, S und Zn geschah wie folgt: Der Farbstoff wurde (nach Carius) mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat zerstört und der Schwefel, bezw. die daraus entstandene Schwefelsäure, mit Bariumnitrat als Bariumsulfat gefällt. Das Filtrat wurde nun mit Salzsäure und mit Schwefelsäure vom überschüssigen Silber- und Bariumnitrat befreit und darauf das Zink mit Soda ausgeschieden — unter Vermeidung eines Überschusses an Fällungsmittel —

und das Zinkcarbonat mit verdünnter Salpetersäure in eine Platinschale gespült und zu Zinkoxyd geglüht.

Der durch Trocknen im Vakuum von Kristallalkohol befreite Körper lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,5666 g, getrocknet bei 90—110° und 35 mm, verloren 0,0253 g.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_5S(2HCl)ZnCl_2 + {}^3/_4CH_3OH$:	Gefunden:
$CH_3.OH$	4,39	4,46 %

1. 0,0804 g Substanz ($CH_3.OH$-frei) gaben 9,6 ccm N bei 14° und 725,9 mm.
2. 0,0816 g Substanz ($CH_3.OH$-frei) gaben 9,95 ccm N bei 16,2° und 724,8 mm.
3. 0,1786 g Substanz ($CH_3.OH$-frei) gaben 0,1978 g AgCl und 0,0806 g $BaSO_4$.
4. 0,1879 g Substanz ($CH_3.OH$-frei) gaben 0,0833 g $BaSO_4$ und 0,0295 g ZnO.
5. 0,1994 g Substanz ($CH_3.OH$-frei) gaben 0,1884 g ZnO.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_5S(2HCl)ZnCl_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	
N	13,45	13,40	13,53	—	—	—	%
S	6,14	—	—	6,20	6,08	—	„
Cl	27,16	—	—	27,38	—	—	„
Zn	12,45	—	—	—	12,55	12,61	„.

Der vorliegende Farbstoff löst sich in Wasser mit grünstichigblauer, in Methyl- und Äthylalkohol mit grüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist graugrün und wird durch Zusatz von Wasser braun, dann hellgrün. Konz. Salzsäure gibt eine dunkelrotbraune Lösung, die beim Verdünnen graubraun wird; in konz. Salpetersäure entsteht eine braungelbe Lösung, die mit Wasser in schmutzig Bräunlichrosa umschlägt. Natronlauge löst ihn zum Teil mit braunvioletter Färbung, die durch Wasserzusatz in ein violettstichiges Rosa übergeht. Aus dieser Lösung wird der Farbstoff durch Salzsäure nicht wieder regeneriert. Zusatz von Ferrocyankalium zur wäßrigen Lösung des Farbstoffes bewirkt die Bildung eines dunklen Niederschlages, der aber rasch hellbraun wird.

Das Triamidodiäthylthionin zeigt in wäßriger Lösung kein charakteristisches Spektrum; bei einer alkoholischen Lösung tritt starke Absorption in Rot auf; mit Ammoniak bildet sich ein Violett, das ein breites Band in Grün erzeugt.

Äthylengrün.

Die Beobachtung, daß bei verschiedenen Nitrosierungs- bezw. Nitrierungsversuchen intermediär ein grüner Körper auftrat, ermunterte zu weiteren Anstrengungen behufs Aufklärung der Erscheinung. Zahlreiche Bemühungen blieben zunächst ohne Erfolg. Erst die Anwendung von Eisessig mit wenig konz. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur ergab schließlich das gesuchte Produkt. Zu dessen Darstellung verfährt man zweckmäßig wie folgt.

Die Lösung von 2 g Äthylenblaunitrat in 20—24 ccm Eisessig wird mit $1^1/_4$—2 ccm Salpetersäure von 36° Bé. (1—2 Mol.) versetzt und einige Stunden stehen gelassen, wobei die Nuance allmählich in Grün umschlägt. Durch einen Luftstrom verjagt man die nitrosen Dämpfe, verdünnt das Reaktionsprodukt mit dem gleichen Volumen Wasser und versetzt nach tüchtigem Schütteln mit einer konz. wäßrigen Bromzinklösung, bis keine Fällung mehr auftritt. Das entstandene Bromzinkdoppelsalz bildet ein grünes Pulver, das mit keinem Mittel zur Kristallisation zu bringen war. Zur Analyse wurde der Farbstoff zweimal in Wasser gelöst und jedesmal mit möglichst wenig Bromzink wieder gefällt, der Niederschlag filtriert und mit Alkohol gut gewaschen.

1,1249 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 80°—90° und 35 mm = 0,0603 g.

	Berechnet für: $C_{20}H_{24}N_4SO_2Br(^1/_2ZnBr_2) + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,86	5,36 %.

1. 0,1069 g Substanz (vakuumgetrocknet) gaben 9,6 ccm N bei 20° und 720 mm.
2. 0,1118 g Substanz (vakuumgetrocknet) gaben 10,3 ccm N bei 19° und 718,2 mm.
3. 0,2065 g Substanz (vakuumgetrocknet) gaben 0,1355 g AgBr und 0,0819 g $BaSO_4$.
4. 0,2017 g Substanz (vakuumgetrocknet) gaben 0,1320 g AgBr und 0,0773 g $BaSO_4$ und 0,0136 g ZnO.

	Berechnet für: $C_{20}H_{24}N_4SO_2Br(^1/_2ZnBr_2)$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	%
N	9,72	9,71	9,86	—	—	
S	5,54	—	—	5,44	5,26	„
Br	27,73	—	—	27,92	27,85	„
Zn	5,62	—	—	—	5,87	„.

Zum Nachweis der vorhandenen Nitrogruppe wurde ein quantitativer Reduktionsversuch ausgeführt.

Titer des Zinns: 1 g Zinn entspricht = 190,3 ccm H.

0,1027 g Farbstoff verbrauchten 15,81ccm H bei 0° und 760 mm.

0,1 g Farbstoff verbrauchen also 15,39 ccm H bei 0° und 760 mm.

Die Theorie für den Nitrokörper verlangt per 0,1 g Farbstoff = 15,51 ccm N.

Die Theorie für den Nitrosokörper verlangt per 0,1 g Farbstoff = 11,96 ccm N.

Die Analyse und der Reduktionswert stimmen somit auf ein Nitrotetraäthylthionin.

Das Äthylengrün löst sich leicht in Wasser, in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol und in Essigsäure mit blaugrüner Farbe. Mit Schwefelsäure wird es schmutzigblau, dann rotbraun; durch Vermischen mit Wasser geht die Färbung in Violett und schließlich in Blaugrün über. Ähnlich verhält sich konz. Salzsäure. Konz. Salpetersäure verändert den Körper in der Kälte nicht, dagegen erhält man mit rauchender Salpetersäure eine rotviolette Färbung; beim Verdünnen verwandelt sich diese in ein tiefes Blau. Natronlauge erzeugt in der wäßrigen Lösung zunächst eine rotviolette Färbung, dann einen Niederschlag (Base); durch Zusatz von Salzsäure wird der ursprüngliche Farbstoff wieder hergestellt. Ammoniak reagiert ähnlich. Ferrocyankalium führt die wäßrige Lösung in eine hellgrüne Flüssigkeit über.

Die wäßrige Lösung des Äthylengrüns zeigt im Spektroskop einen breiten Hauptstreifen mit Schatten rechts bei $\lambda = 639{,}7$. Der Nebenstreifen ist nicht sichtbar. Bei der alkoholischen Lösung tritt ein breiter Streifen mit $\lambda = 672$ auf.

Jodhydrat. Versetzt man die essigsaure Lösung mit Jodkalium anstatt Bromzinklösung (siehe oben), so entsteht ein Niederschlag, der wahrscheinlich das Jodhydrat enthält. Durch Umkristallisieren erhält man grüne Nadeln. Doch ergaben die Analysen keine Resultate, die auf ein reines Jodhydrat paßten.

Darstellung des Amidoäthylenblaus.

Wie bereits bemerkt, wird das Äthylengrün durch Zinnchlorür zu einem Leukokörper reduziert, der äußerst oxydabel ist. Durch nachfolgenden Versuch wird dargetan, wie dieser

blaue Farbstoff zu isolieren ist. Als Ausgangsmaterial diente das Bromzinkdoppelsalz des Nitrotetraäthylthionins.

Eine Lösung von 2 g Äthylengrün in 150 ccm Wasser wurde mit 20 ccm 50prozent. Essigsäure und unter stetem Umschütteln portionenweise mit 10 g Zinkstaub versetzt. Die ursprünglich grüne Farbe schlägt in ein tiefes Blau um. Nach dem Filtrieren wurde das Reduktionsprodukt in der Kälte mit 22 ccm 5prozent. Eisenchloridlösung oxydiert. (Der Farbstoff ist sehr empfindlich; ein geringer Überschuß des Oxydationsmittel kann ihn zerstören.) Mit Bromzink konnte der Farbstoff aus der tiefblauen Lösung ausgefällt werden.

Zur Analyse mußte jener, der leichten Zersetzlichkeit wegen, im Vakuum bei einer 40°—60° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet werden.

0,5140 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 40°—60° und 35 mm = 0,0221 g.

	Berechnet für $C_{20}H_{27}N_4SBr(^1/_2ZnBr_2) + 1^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,74	4,29 %.

1. 0,1009 g Substanz (vakuumtrocken) gaben 9,6 ccm N bei 20,5° 728,5 mm.
2. 0,2023 g. Substanz (vakuumtrocken) gaben 0,1379 g AgBr, 0,0888 g $BaSO_4$ und 0,0159 g ZnO.

	Berechnet für $C_{20}H_{27}N_4SBr(^1/_2ZnBr_2)$:	Gefunden: 1.	2.
N	10,26	10,37	— %
S	5,86	—	6,02 „
Br	29,25	—	29,00 „
Zn	5,94	—	6,33 „.

Das Amidotetraäthylthionin löst sich schwer in kaltem Wasser, besser in warmem, gut in Methyl- und Äthylalkohol, sehr gut in Amylalkohol und in Essigsäure.

Konz. Schwefelsäure bewirkt eine rotbraune Färbung, welche mit Wasser violett wird; dabei erleidet der Farbstoff eine Zersetzung. Konz. Salzsäure färbt gelb, beim Verdünnen wird die Lösung violett. Rauchende Salpetersäure gibt eine rotviolette Flüssigkeit, die durch Wasser einen mehr bläulichen Ton annimmt. Natronlauge erzeugt in der alkoholischen Lösung eine braune Fällung; Ammoniak wirkt nur konzentriert und erst in der Hitze ein.

Amidoäthylenblau gibt in Wasser kein deutliches Spektrum. In Alkohol zeigt sich ein undeutliches Band mit $\lambda = 623{,}8$ u zugleich starke Absorption in Rot.

Bromäthylenblau.

Aus dem Tetraäthylthionin läßt sich ohne Schwierigkeit ein Bromderivat bereiten. Zu dessen Gewinnung löst man z. B. $1^1/_2$ g Äthylenblaunitrat in 30 ccm Eisessig und fügt eine Lösung von $^1/_2$ g Brom in 10 ccm Eisessig hinzu, was zur sofortigen Bildung eines Niederschlages Anlaß gibt. Hierauf wird mit 40 ccm Eisessig vermischt und das Reaktionsprodukt im gut verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Nach einigen Tagen ist die blaugrüne Farbe der Lösung in eine tiefblaue verwandelt. Durch Hinzufügen von Bromzink läßt sich das Bromzinkdoppelsalz ausfällen, das durch Umlösen und Wiederfällen mit Bromzink gereinigt wird.

0,7016 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 80° und 32 mm = 0,0167 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_3SBr(HBr)^1/_2ZnBr_2 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	2,84	2,38 %

1. 0,1009 g Substanz (vakuumtrocken) gaben 6,6 ccm N bei 22° und 723,7 mm.
2. 0,2016 g Substanz (vakuumtrocken) gaben 0,0733 g $BaSO_4$, 0,1873 g AgBr und 0,0148 g ZnO.

	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_3SBr(HBr)^1/_2ZnBr_2$:	Gefunden: 1.	2.
N	6,86	7,03	— %
S	5,22	—	5,00 „
Br	39,21	—	39,53 „
Zn	5,32	—	5,89 „.

Die Analyse entspricht also einem Monobromäthylenblau.

Das Bromäthylenblau löst sich leicht mit tiefblauer Farbe in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigsäure. In Äther ist es unlöslich. Konz. Schwefelsäure färbt apfelgrün, beim Verdünnen wird die blaue Farbe zurückerhalten. Konz. Salzsäure erzeugt eine blaugrüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser tiefblau wird. Mit rauchender Salpetersäure bildet sich eine dunkelbraune Lösung, die mit Wasser in Schmutzigviolettblau umschlägt. Natronlauge bewirkt eine Violettfärbung und in der Wärme Trübung. Auf Zusatz von Ammoniak in der Kälte

wird die wäßrige Lösung rotviolett und fluoreszierend, in der Wärme dagegen blau. In der alkoholischen Lösung bewirkt Natronlauge eine kirschrote Färbung.

Die wäßrige Lösung des Monobromtetraäthylthionins erzeugt im Spektroskop einen breiten Hauptstreifen bei $\lambda = 670$, und einen schwachen Nebenstreifen bei $\lambda = 624$. Mit Ammoniak bleibt der Hauptstreifen bei $\lambda = 670$. Kalilauge entfärbt nicht, erhöht dagegen die Fluoreszenz und erzeugt einen Hauptstreifen bei $\lambda = 676$ und einen Nebenstreifen $\lambda = 614{,}8$.

Asymmetrisches Diäthylthionin.

Nachdem festgestellt war, daß im Methylenblau durch alkoholisches Ammoniak ein Dimethylamidorest gegen die Amidogruppe ausgetauscht wird[1]), lag es nahe zu untersuchen, ob unter ähnlichen Bedingungen aus dem Äthylenblau das asymmetrische Diäthylthionin zu gewinnen sei.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g Äthylenblaunitrat im Einschmelzrohr mit 12 ccm alkoholischem Ammoniak während drei Stunden auf 145°—150° erhitzt, wobei eine hellbraune Flüssigkeit entstand. Beim Öffnen der Röhre trat sofort Oxydation ein. Durch einen Luftstrom wurde das überschüssige Ammoniak samt dem Alkohol vertrieben und die verbleibende Farbstoffmasse zweimal unter Wasserzusatz auf dem Wasserbade eingedampft. Die Oxydation wird dadurch vervollständigt und das bei der Reaktion gebildete Diäthylamin entfernt. Die zurückbleibende bronzeglänzende, harzige Masse wurde mit Wasser behandelt, etwas schwarzer Rückstand durch Filtration getrennt und im Filtrat der Farbstoff mit Bromzink ausgefällt. Da Kristallisationsversuche ein negatives Resultat ergaben, wurde der hellblaue, leicht filtrierbare Niederschlag durch zweimaliges Umlösen und Wiederfällen mit ganz wenig Bromzink gereinigt. Wie aus den folgenden Analysenresultaten hervorgeht, stimmte das Verhältnis von N : S : Br auf ein Bromzinkdoppelsalz, das man nach den Prozentzahlen am ehesten als ein „basisches" auffassen kann.[2])

[1]) Ber. 39, 1016 (1906).

[2]) Das Entstehen eines basischen Zinksalzes ließe sich vielleicht dadurch erklären, daß das angewandte Bromzink (hergestellt aus Zink und HBr) basisches Salz enthielt.

0,7203 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 80°—90° und 35 mm = 0,0225 g.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_3SBr$, $ZnBrOH(?) + 1H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,32	3,12 %.

1. 0,0998 g Substanz (vakuumtrocken) gaben 7,4 ccm N bei 17° und 724,2 mm.
2. 0,1006 g Substanz (vakuumtrocken) gaben 7,45 ccm N bei 17° und 724,1 mm.
3. 0,1992 g Substanz (vakuumtrocken) gaben 0,0833 g $BaSO_4$ und 0,1425 g AgBr.
4. 0,2005 g Substanz (vakuumtrocken) gaben 0,0855 g $BaSO_4$ und 0,1412 g AgBr.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_3SBr$, $ZnBrOH(?)$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
N	8,04	8,19	8,18	—	— %
S	6,11	—	—	5,74	5,87 „
Br	30,53	—	—	30,43	30,01 „.

Das asymmetrische Diäthylthionin ist leicht löslich in kaltem und warmem Wasser mit tiefblauer Farbe, in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton und Essigsäure mit blaugrüner Farbe.

Konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure erzeugen eine grüne Färbung, die beim Verdünnen blau wird. Rauchende Salpetersäure verwandelt den Farbstoff in ein rotbraunes Produkt, Wasser macht dieses schmutzigblau. Versetzt man die wäßrige Lösung mit Natronlauge, so entsteht eine rotviolette Trübung; Salzsäure regeneriert den blauen Farbstoff. Ammoniak vertieft die Nuance; beim Erwärmen scheidet sich allmählich die Base aus. Auf Zusatz von Ferrocyankalium zu einer Lösung des Farbstoffes in Aceton bildet sich ein hellgrüner Niederschlag. Zinnchlorür reduziert das asymmetrische Diäthyldiamidothiazin sofort zum Leukofarbstoff.

Die wäßrige Lösung des asymmetrischen Diäthylthionins zeigt im Spektroskop einen Hauptstreifen bei $\lambda = 676$. In Alkohol verschiebt sich dieser bis $\lambda = 662$ und weist rechts starken Schatten auf.

III.

Über Derivate alkylierter Benzylaniline.

Bearbeitet mit Herrn **A. Schönholzer.**[1])

Theoretischer Teil.

Von Farbstoffen der Thiazinreihe, die sich vom Methyl- und Äthylbenzylanilin ableiten, ist in der Literatur wenig zu finden. Über einen einzigen, das Thiocarmin der Firma Cassella & Co., enthält eine Patentanmeldung (C. 3264, Kl. 22) einige allgemein gehaltene Angaben, dessen Bildung betreffend. Es wird daselbst die Darstellung von Sulfonsäuren substituierter Thionine beschrieben durch Anwendung des Lauthschen oder des Thiosulfat-Verfahrens auf Methyl-, bezw. Äthylbenzyl-p-phenylendiaminsulfonsäure zum Zwecke der Erzeugung von Dimethyl-, Diäthyl-, Methyläthyl-, bezw. Monomethyl- und Monoäthyldibenzylthionindisulfonsäuren.

Wir stellten uns die Aufgabe, zunächst zu den einfachen Derivaten, dem Dimethyl- und Diäthyldibenzylthionin, zu gelangen, diese selbst und die noch nicht isolierten Zwischenprodukte, dann, durch Einführung von Sulfongruppen in den Benzylrest, die Thioninsulfonsäuren, und damit auch das Thiocarmin darzustellen.

Beim Arbeiten mit diesen Benzylderivaten haben sich indessen so große Schwierigkeiten eingestellt, daß der Erfolg keineswegs den gehegten Erwartungen und der aufgewendeten Mühe entsprach.

Alle Versuche zur Gewinnung von Dimethyl- und Diäthyldibenzylthionin aus Methyl- und Äthylbenzylanilin waren, trotz mannigfacher Änderung der Arbeitsbedingungen, erfolglos. An Zwischenprodukten wurden, abgesehen von den bereits durch Schultz, Rohde und Bosch[2]) beschriebenen Derivaten des Äthylbenzylanilins (p-Nitroso- und p-Amidoäthylbenzylanilin), zur Ergänzung das Sulfat des Äthylbenzyl-p-phenylendiamins

---

[1]) Auszug aus der Inaug.-Dissert. des Herrn Albert Schönholzer: „Über Derivate alkylierter Benzylaniline." Zürich 1907.

[2]) Ann. Chem. **334**, 235 (1904).

und das p-Nitroso- und p-Amido-methylbenzylanilin isoliert. Derivate der Thiosulfonsäuren konnten nicht erhalten werden.

Es wurden deshalb die Sulfonsäuren des Methyl- und Äthylbenzylanilins in Angriff genommen, zunächst die freien Säuren, dann einige Salze (Ba- und K-Salze) untersucht und die Konstitution der Sulfonsäure festgestellt. Weder die Isolierung der Nitrosoverbindung, noch des resp. Diamins, noch der Thiosulfonsäure wollte gelingen; dagegen war wenigstens das Thiazin zu fassen und als solches, wie auch als Leukoverbindung zu charakterisieren. Aus den Sulfonsäuren des Methyl- und Äthylbenzylanilins ließen sich durch die Alkalischmelze die entsprechenden Phenole gewinnen.

Das Methylbenzylanilin konnte ferner in ein m-Nitroderivat übergeführt werden, welches durch Reduktion in das Diamin übergeht, das als Acetylderivat zu isolieren ist. Während Schultz, Rohde und Bosch bei Reduktionsversuchen am m-Nitrobenzyläthylanilin stets gleichzeitige Spaltung konstatierten, gelang die Isolierung des Diamins bei gelinder Reduktion ebenfalls in Form der Acetylverbindung.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Überführung des Äthylbenzylanilins in ein Thiazin.

p-Nitroso- und p-Amidoäthylbenzylanilin. Äthylbenzylanilin ist leicht zu nitrosieren.[1]) Der in stahlblauen Kristallen erhältliche Nitrosokörper vom Schmelzpunkt 61°—62° läßt sich am besten mit Zink in schwefelsaurer Lösung[1]) reduzieren. Aus der alkalisierten Reduktionsflüssigkeit wird durch Schütteln mit Äther das gebildete p-Diamin ausgezogen und durch Destillation im Vakuum bei 227° und 25 mm Hg gereinigt (Litt. 225° und 21 mm).

Sulfat des Äthylbenzyl-p-phenylendiamins. Die Absicht, für weitere Versuche ein geeignetes Salz zur Verfügung zu haben, führte zur Darstellung des Sulfats nach folgen-

[1]) Schultz, Rohde und Bosch, Ann. Chem. 334, 235 (1904).

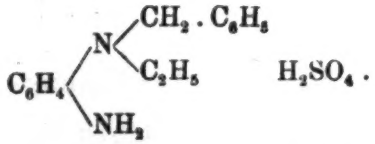
dem Verfahren. Eine ätherische Lösung der im Vakuum destillierten Base (1 Teil Base: 10 Teile Äther) wurde mit einer ätherischen Lösung der theoretischen Menge Schwefelsäure vermischt. Sofort fiel das Sulfat als zähe, klebrige Masse aus, die sich durch Kochen mit Alkohol in ein feinkristallinisches Pulver verwandelte, das aus viel heißem Alkohol oder aus heißem Wasser umkristallisiert werden konnte.

Das Sulfat kristallisiert in schönen wasserhellen Kriställchen von isometrischem Habitus und schmilzt unter Zersetzung bei 146°—148°. Beim Kochen der wäßrigen Lösung tritt unter Rotfärbung ebenfalls Zersetzung ein.

1. 0,1773 g Substanz gaben 0,1245 g $BaSO_4$.
2. 0,2090 g Substanz gaben 0,1480 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_4N_2S$:	Gefunden: 1.	2.
H_2SO_4	30,24	29,50	29,75 %

Die Verbindung ist demnach ein saures Sulfat und hat die Formel:



Thiosulfonsäure. Mehrere Versuche, mit Hilfe dieses Sulfates zur Thiosulfonsäure zu gelangen, waren erfolglos. Nicht besser verliefen andere, bei denen die Nitrosoverbindung direkt mit Natriumthiosulfat reduziert und das Reaktionsprodukt bei Gegenwart von Äthylbenzylanilin der Oxydation unterworfen wurde. Nur der erste Teil der Reaktion (Reduktion) scheint normal zu verlaufen.

Sulfat des Methylbenzyl-p-phenylendiamins.

Nitrosierung des Methylbenzylanilins. 20 g Methylbenzylanilin wurden vorsichtig in 60 g Salzsäure, 30 prozent., gelöst und zur Lösung unter gutem Kühlen (mit einer Kältemischung) eine Lösung von 7 g Natriumnitrit zugegeben. Die Lösung färbte sich zuerst rot, nahm aber nach einigen Stunden eine tief grünschwarze Farbe an; sie wurde behufs Neutralisation in Sodalösung eingegossen und zur Extraktion der ölig ausgeschiedenen Base mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem

Trocknen des grünen, ätherischen Auszuges und Abdestillieren des Äthers verblieb ein öliger Rückstand, der bald erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Benzol wurden daraus schöne, stahlblaue Kristalle vom Schmelzp. 52°—53° erhalten.

0,1640 g Substanz (im Vakuum bei 30° getrocknet) gaben bei 728,5 mm und 25° 19,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	12,39	12,48 %.

Das Chlorhydrat des p-Nitrosomethylbenzylanilins läßt sich aus der Benzollösung der Base durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas als gelber kristallinischer Niederschlag ausfällen und aus Alkohol umkristallisieren. Schmelzp. 138°.

Durch Reduktion wird der Nitrosokörper in das Diamin verwandelt, das sich als schwarzes Öl ausscheidet. Durch Lösen in Äther und Versetzen mit ätherischer Schwefelsäure läßt sich die Base in das Sulfat überführen, welches durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser in Form von langen, weißen Nadeln erhalten werden kann. — Die Destillation der Base im Vakuum gelang nicht.

Sulfonierung des Äthylbenzylanilins.

Über die Sulfonierung des Äthylbenzylanilins behufs Gewinnung einer Monosulfonsäure fanden wir in der Literatur, außer einer kurzen Notiz[1]), welche besagt, daß durch Einwirkung von Monohydrat der Benzylrest sulfoniert werde, keine näheren Angaben.

Die Sulfonierung gelingt leicht durch Anwendung von 4—5 Gewichtsteilen Monohydrat bei einer Temperatur von 110°—120°. Nach Verlauf von $1^1/_2$—2 Stunden ist die Reaktion vollzogen. Die Isolierung der entstandenen Monosulfonsäure geschieht am besten durch das Bariumsalz. Zu diesem Zwecke wird das mit Wasser verdünnte Sulfonierungsgemisch mit Bariumcarbonat neutralisiert und das Filtrat konzentriert. Beim Erkalten kristallisiert das Ba-Salz aus. Dieses wurde der fraktionierten Kristallisation unterworfen. Die verschiedenen Fraktionen stellen kleine, feinschuppige Kriställchen dar und gelangten getrennt zur Untersuchung.

[1]) Friedländer III, 39.

Kristallwasserbestimmung.

1. Fraktion. 0,6766 g Substanz, bei 110° und 20 mm getrocknet, gaben 0,0632 g Kristallwasser.
2. „ 0,5171 g Substanz, bei 110° und 20 mm getrocknet, gaben 0,0481 g Kristallwasser.
3. „ 0,6320 g Substanz, bei 110° und 20 mm getrocknet, gaben 0,0582 g Kristallwasser.

	Berechnet für: $(C_{15}H_{16}O_3NS)_2Ba + 4H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
H_2O	9,13	9,33	9,30	9,20 %.

Bariumbestimmung (durch Abrauchen mit Schwefelsäure).

1. Fraktion. 0,5251 g Substanz ergaben 0,1708 g $BaSO_4$.
2. „ 0,3879 g Substanz ergaben 0,1254 g $BaSO_4$.

0,6085 g Substanz ergaben 21,8 ccm N bei 720,4 mm und 18°.

	Berechnet für $(C_{15}H_{16}O_3NS)_2Ba$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	19,16	19,14	19,03 %.
N	3,95	—	4,30 „.

Dem Bariumsalz kommt also die Formel zu:

$$(C_{15}H_{16}O_3NS)_2Ba, 4H_2O.$$

Es löst sich in kochendem Wasser zu ca. 12 %.

Daß eine einheitliche Verbindung vorliegt, ergibt sich des weiteren aus Löslichkeitsversuchen. Zu deren Durchführung wurde ca. 1 g Substanz in einem Fläschchen mehrere Stunden lang mit ungefähr 40 ccm Wasser bei konstanter Temperatur geschüttelt, ein bestimmtes Volumen der filtrierten Lösung eingedampft und der Rückstand gewogen. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis alles in Lösung gegangen war.

Die erste Lösung enthielt auf 100 ccm = 0,289 g Substanz
„ zweite „ „ „ „ = 0,276 g „
„ dritte „ „ „ „ = 0,291 g „
„ vierte „ „ „ „ = 0,295 g „
„ fünfte „ „ „ „ = 0,285 g „
„ sechste „ blieb ungesättigt

} bei 18°.

Das Löslichkeitsverhältnis blieb somit konstant.

Das Kaliumsalz der Äthylbenzylanilinsulfonsäure wurde aus dem reinen Bariumsalz durch Umsetzung mit

Kaliumsulfat in wäßriger Lösung, Eindampfen des Filtrates bis zur Trockne und Umkristallisieren des Rückstandes aus heißem Alkohol gewonnen. Das Produkt enthält Kristallalkohol, nachweisbar durch die Jodoformreaktion u. a. m., verliert diesen aber so leicht, daß ein bestimmter Gehalt nicht ermittelt werden konnte.

0,2220 g Substanz (mit H_2SO_4 verascht) gaben 0,0583 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_3NSK$:	Gefunden:
K	11,88	11,97 %.

Es löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

Löslichkeitsversuche, ähnlich wie am Ba-Salz ausgeführt, lieferten Werte, die nicht so gut stimmen, wie die für das Ba-Salz gefundenen; sie weisen aber doch auf das Vorhandensein eines einheitlichen Körpers hin.

Freie Äthylbenzylanilinsulfonsäure. Zu deren Darstellung zersetzt man die heiß gesättigte Lösung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure und dampft das Filtrat so weit ein, bis beim Erkalten die Säure auskristallisiert. Beim Umkristallisieren erhält man sie in Form kleiner, weißer Kristallaggregate, bestehend aus fächerartig verzwillingten, zugespitzten Prismen, die aschenfrei sind und, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, bei 160°—170° sintern und gegen 190° sich verflüssigen.

0,6010 g Substanz verloren bei 110° und 30 mm = 0,0348 g.

	Ber. für $C_{15}H_{17}O_3NS + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,8	5,9 %.

1. 0,2157 g Substanz gaben 9,4 ccm N bei 721,4 mm und 17°.
2. 0,2062 g Substanz gaben 9,0 ccm N bei 716,0 mm und 18°.
3. 0,2689 g Substanz gaben 0,2174 g $BaSO_4$.
4. 0,1738 g Substanz gaben 0,1412 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}O_3NS$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
N	4,80	4,68	4,78	—	— %
S	11,00	—	—	11,10	11,15 „.

Ortsbestimmung der Sulfongruppe.

Die Analysen der freien Säure und der Salze beweisen, daß eine Monosulfonsäure vorliegt. Es erübrigt noch, den

Ort des Eintritts der Sulfongruppe zu bestimmen. Nach den Erfahrungstatsachen wird dieser in der Benzylgruppe liegen.

Wäre die SO_3H-Gruppe in den Phenylrest eingetreten, so hätte dies jedenfalls in Meta-Stellung zur Amidogruppe geschehen müssen, weil die Äthylbenzylamidogruppe nach jener dirigiert. Die im D. R. P. 69777 (Bayer) beschriebene Äthylbenzylanilindisulfonsäure besitzt denn auch eine Sulfongruppe in der Meta-Stellung im Phenylrest, die andere (ohne Zweifel die zuerst eingetretene) im Benzylrest.

Die Äthylbenzylmetanilsäure ist nun bekannt.[1]) Weder die Eigenschaften dieser, noch die des Bariumsalzes (Kristallwassergehalt, Löslichkeit) stimmen mit denen der oben beschriebenen Verbindungen überein.

Aber auch das aus unserer Sulfonsäure darstellbare Phenol stimmt nicht auf das Derivat einer substituierten Metanilsäure; es liefert z. B. mit Phtalsäureanhydrid kein Rhodamin.

Daß die Sulfongruppe nicht in die Parastelle des Phenylrestes eingetreten sein kann, geht aus dem Verhalten der Sulfonsäure gegen salpetrige Säure usw. hervor. Die durch Nitrosierung und darauf folgende Reduktion aus dem Ba-Salz erhaltene Äthylbenzylphenylendiaminsulfonsäure gibt, sowohl nach der Lauthschen als nach der Thiosulfatreaktion, einen blauen Farbstoff, ein Thiazin. Dies ist aber nur möglich, wenn die Parastelle zur Amidogruppe frei ist und durch NO bzw. NH_2 besetzt werden kann.

Weitere Belege für diese Auffassung erbringen, wenn auch nicht im erwünschten Umfange, die Versuche zur oxydativen Spaltung der Äthylbenzylanilinsulfonsäure.

Entsprechend der Überführung von m-Nitrobenzyläthylanilin in m-Nitrobenzoesäure[2]) wurde versucht, die Benzyläthylanilinsulfonsäure zur p-Sulfonbenzoesäure zu oxydieren. Wäre keine SO_3H-Gruppe im Benzylrest, so müßte sich dieser unter den Oxydationsprodukten als Benzoesäure finden lassen.

Als Oxydationsmittel diente Chromsäure, die auf die Lösung des Bariumsalzes, aus der mit überschüssiger Schwefel-

---

[1]) Gnehm u. Scheutz, dies. Journ. [2] 63, 421 (1901).
[2]) Schultz, Rohde u. Bosch, a.a.O.

säure vorerst die Sulfonsäure in Freiheit gesetzt worden war, zur Einwirkung gelangte. Die dabei auftretende reichliche Ausscheidung an kohligen Produkten deutet auf eine allzu energisch verlaufende Reaktion hin.

Die Verarbeitung der Oxydationsmasse geschah folgendermaßen:

Die mit überschüssigem Bariumcarbonat neutralisierte Flüssigkeit wurde einige Zeit am Rückflußkühler gekocht; dann der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt kein Monoäthylanilin, roch schwach nach Chinon, wovon jedoch nur Spuren vorhanden sein konnten. Im Rückstand war keine p-Sulfonbenzoesäure nachzuweisen.

Bei einem anderen Versuch wurde das Kaliumsalz in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei sich ein intensiver, isonitrilartiger Geruch bemerkbar machte. Bei der Destillation des gelb gefärbten Filtrates ging eine beträchtliche Menge Azobenzol über. Die rückständige Oxydationsflüssigkeit wurde etwas konzentriert, dann mit Schwefelsäure angesäuert und wieder destilliert. Im Destillat ließ sich Benzoesäure, aber nur in minimalen Spuren nachweisen, p-Sulfonbenzoesäure jedoch nicht.

Obgleich es nicht möglich war, p-Sulfonbenzoesäure nachzuweisen, sprechen die Oxydationsversuche durch die Bildung von Azobenzol und die Abwesenheit von faßbaren Mengen an Benzoesäure doch für das Vorhandensein eines SO_3H-freien Phenylrestes. Andernfalls wäre statt Azobenzol das Auftreten einer Azobenzoldisulfonsäure und größerer Mengen an Benzoesäure zu erwarten gewesen.

Der bei der Oxydation mit Chromsäure auftretende Chinongeruch gab Anlaß zur Vornahme eines Oxydationsversuches mit der Diaminsulfonsäure, welche durch Nitrosierung der Benzyläthylanilinsulfonsäure bei nachfolgender Reduktion entsteht. Dabei traten weit größere Mengen an Chinon auf, als bei dem früheren Versuch, was der Annahme, jene Diaminsulfonsäure sei ein Paraphenylendiaminderivat, eine weitere Stütze verleiht.

Überführung der Sulfonsäure in das Äthyl-p-oxybenzylanilin.

Nach verschiedenen erfolglosen Anläufen führte folgende Arbeitsweise ans Ziel.

7,5 g Kaliumsalz und 35 g Ätzkali nebst 2 g Wasser wurden während 6—7 Stunden, zuerst auf 240°, dann allmählich bis auf 300° erhitzt. Die Reaktion schien sehr träge zu verlaufen und es hielt schwer, eine homogene Schmelze zu erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers einen öligen Rückstand, der selbst nach langem Stehen nicht erstarrte. Durch Auflösen in heißem Ligroïn entstanden beim langsamen Eindunsten im Vakuum über Paraffin schöne Kristallaggregate von strahlig zusammengestellten Lamellen, die nach nochmaligem Umkristallisieren konstant bei 62°—63° schmolzen.

1. 0,1927 g Substanz gaben 10,6 ccm N bei 732,4 mm und 16°.
2. 0,2435 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 731,4 mm und 18°.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}ON$:	Gefunden: 1.	2.
N	6,17	6,17	6,20 %

Wie oben erwähnt, gibt dieses Phenol mit Phtalsäureanhydrid kein Rhodamin.

Nitrosierung der Äthylbenzylanilinsulfonsäure.

Das Bariumsalz der Sulfonsäure kann nicht nitrosiert werden, weil es in kaltem Wasser viel zu schwer löslich ist. Man verwendet deshalb die freie Säure oder das K-Salz, doch gelingt der Versuch nur in ziemlich verdünnten Lösungen. Die Lösung der Nitrososulfonsäure besitzt bei Gegenwart von viel überschüssiger Mineralsäure eine orangerote Färbung, andernfalls sind deren Lösungen, wie die der Salze, intensiv grün.

Weder in freiem Zustande, noch in Form von Salzen ließ sich die Säure isolieren. Barium-, Nickel-, Kobalt- und Silbersalze erzeugen im Nitrosierungsgemisch keine Fällung. Blei-

acetat verursacht einen grünen, amorphen Niederschlag, der sich bei der Analyse als ein Gemisch basischer Bleisalze auswies.

Versuche mit Amylnitrit führten zu einer dunkelgrünen Lösung, aus der durch geeignete Behandlung (Entfernen des Amylalkohols und des überschüssigen Amylnitrits durch Aufnahme mit Äther und Eindunsten der wäßrigen Lösung usw.) amorphe, schwarzgrüne Krusten erhalten werden konnten, die freie Nitrososulfonsäure enthielten. In analysenreinen Zustand zu bringen war sie aber nicht.

Reduktion der Nitrososulfonsäure. Mit Zinnchlorür, besser mit Zinkstaub und Schwefelsäure unter Erwärmen, läßt sich die Nitrosoäthylbenzylanilinsulfonsäure reduzieren. Die freie Amidosulfonsäure, wie deren Salze, sind sehr leicht löslich; es gelang nicht, sie zu isolieren. Selbst bei längerem Stehen einer stark salzsauren Lösung schied sich keine freie Säure aus.

Es wurde darauf versucht, über die Azoverbindung zur p-Amidoäthylbenzylanilinsulfonsäure zu gelangen. Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Kaliumsalz der Äthylbenzylanilinsulfonsäure in alkalischer Lösung entstand das gelbbraune Salz der Azofarbstoffsulfonsäure, welches sich beim Aussalzen als klebrige Masse ausschied. Dieses ließ sich durch Lösen in Wasser mittels Schwefelsäure in die freie Azosulfonsäure überführen. Sie stellt ein dunkelrotes, amorphes Pulver dar, das sich bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Anilinchlorhydrat und p-Amidoäthylbenzylanilinsulfonsäure spalten läßt. Die letztere konnte weder als solche, noch in Form des Bariumsalzes in analysenreinem Zustande gewonnen werden.

Diäthyldibenzylthioninsulfonsäure.

Zur Darstellung des Farbstoffes wurde das äthylbenzylanilinsulfonsaure Barium in wäßriger Lösung durch die berechnete Menge Schwefelsäure in die freie Sulfonsäure übergeführt und diese nach Zusatz von Salzsäure nitrosiert. Nach mehrstündigem Stehen wurde nach Zugabe neuer Mengen an

Salzsäure unter gelindem Erwärmen mit Zinkstaub reduziert. Gegen das Ende der Reaktion soll ein Überschuß an Zinkstaub vorhanden sein. Zu der mit Essigsäure schwach angesäuerten Diaminlösung wurde jetzt die theoretische Menge an Natriumthiosulfat (auf 4 g Ba-Salz = 2,5 g Thiosulfat) und dann, unter langsamem Erwärmen, ca. $^1/_4$—$^1/_3$ der erforderlichen Natriumbichromatlösung (3,92 g Natriumbichromat enthaltend) zugegeben, wobei die Flüssigkeit eine rote Farbe annahm. Nach Zusatz der Monaminlösung, als Kalisalz oder als freie Sulfonsäure, entsprechend 4 g Ba-Salz, wurde unter stetem Rühren und Erwärmen in kleinen Portionen der Rest der Bichromatlösung einfließen gelassen. Die Lösung muß stets deutlich nach Essigsäure riechen. Die grüne Farbe geht langsam in Blau über. Die Reaktion geht nach ca. $^1/_2$- bis einstündigem Kochen vom letzten Bichromatzusatz an gerechnet zu Ende.

Der entstandene Farbstoff ist sehr leicht löslich und scheidet sich erst nach starker Konzentration, verunreinigt mit Natriumsalz und Chromverbindungen, aus der Flüssigkeit aus.

Eine teilweise Reinigung ließ sich durch Auflösen des Farbstoffes in heißem Wasser und Versetzen der erkalteten Lösung mit Schwefelsäure erreichen. Die freie Farbstoffsäure fiel dabei als amorphe, klebrige Masse aus; kristallisiert konnte sie aber weder in freiem Zustande, noch als Salz erhalten werden. Durch mehrmaliges Umfällen mit Schwefelsäure entstand ein aschenfreies Produkt. Die anhaftende Schwefelsäure ließ sich durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen (des Farbstoffes) mit Äther entfernen. Der flockige Niederschlag bildet nach dem Trocknen spröde Klumpen, die beim Zerreiben in ein glänzendes Pulver übergehen. Diese Reinigung ist so umständlich und mit so großen Verlusten verbunden, daß die Ausbeute recht schlecht ausfällt.

Die weiteren Versuche wurden daher mit dem, unter dem Namen Thiokarmin bekannten Handelsprodukt der Firma Cassella & Co. vorgenommen, nachdem durch vergleichende Untersuchung die Identität beider Körper festgestellt war.

Die Handelsware stellt ein amorphes, blauschwarzes Pulver dar mit starkem Gehalt an mineralischen Substanzen, bestehend

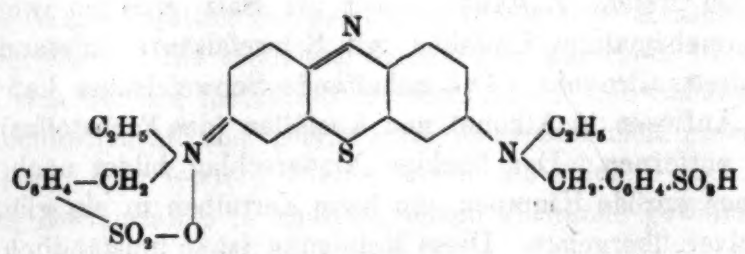
aus Natriumsulfat, etwas Zink, Chrom und Halogen, und kupiert mit Dextrin. Der Farbstoff ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Aus der Lösung fällt Schwefelsäure die Farbstoffsäure in klebriger, harziger Form aus, genau wie beim selbstbereiteten Produkt. Konzentrierte Salzsäure erzeugt Grünfärbung; beim Verdünnen wird die Lösung wieder blau. Das spektroskopische Verhalten beider Farbstoffe stimmt überein.

Zur Analyse kam die aschenfreie Farbstoffsäure, welche aus dem Handelsprodukt, wie oben angegeben, durch Fällen der wäßrigen Lösung mit Schwefelsäure usw. abgeschieden und bei 110° getrocknet worden war.

1. 0,3282 g Substanz gaben 0,3506 g $BaSO_4$.
2. 0,2829 g Substanz gaben 0,3004 g $BaSO_4$.
3. 0,2956 g Substanz gaben 17,0 ccm N bei 709,4 mm und 14°.
4. 0,2141 g Substanz gaben 12,7 ccm N bei 711,4 mm und 12°.

	Berechnet für $C_{30}H_{29}O_6N_3S_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
S	15,42	14,67	14,58	—	— %
N	6,75	—	—	6,30	6,57 „.

Die Analyse weist somit auf eine Diäthyldibenzylthioninindisulfonsäure, bezw. auf einen, durch intramolekulare Salzbildung entstandenen Körper, von folgender Formel, hin:



(Gut stimmende Analysenwerte konnten in Anbetracht der umständlichen und unvollkommenen Reinigung des Körpers nicht erwartet werden.

Die Formel, welche sich auf die Annahme intramolekularer Salzbildung stützt, trägt auch folgenden Beobachtungen Rechnung. Die freie Säure löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol mit tiefblauer Farbe, gleichwie die Alkalisalze. Gibt

man aber zu den wäßrigen Lösungen der Säure oder der Alkalisalze einen großen Überschuß von Alkali hinzu, so entfärbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung amorpher, schwarzblauer Flocken, die sich beim Verdünnen mit Wasser wieder mit der ursprünglichen Farbe lösen. Es hat sich dabei wahrscheinlich das Dialkalisalz abgeschieden, das aber, weil sehr unbeständig, schon durch wenig Wasser leicht zum Monosalz hydrolisiert wird.)

Leukofarbstoff. Zu einer ziemlich konzentrierten wäßrigen Lösung der gereinigten Farbstoffsäure wurde anfangs in der Kälte, darauf unter allmählichem Erwärmen und Schütteln, bis zur Entfärbung Zinkstaub zugesetzt. Ein kleiner Zusatz an Salz- oder Schwefelsäure beschleunigt die Reaktion, doch soll die Lösung am Schlusse nicht mehr sauer reagieren. Bei der ganzen Operation, wie bei der nun folgenden Filtration, soll die Luft mittels Kohlensäure ferngehalten werden. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur filtrierten Lösung fällt der Leukofarbstoff als freie Säure in Form eines gelben, flockigen Niederschlages aus und kann nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt werden. Durch Waschen mit kaltem Wasser, Aufschlemmen in verdünnter Salzsäure, Filtrieren und Wiederholen dieser Operationen entsteht ein aschenfreies Produkt, das sich in Alkalien leicht löst. Eine Spur Sauerstoff genügt, um die Lösung blau zu färben.

1. 0,1392 g Substanz (im Vakuum bei 100° und 30 mm getrocknet) gaben 8,7 ccm N bei 720 mm und 16°.
2. 0,1541 g Substanz (im Vakuum bei 100° und 30 mm getrocknet) gaben 9,2 ccm N bei 712 mm und 12,5°.
3. 0,2546 g Substanz (im Vakuum bei 100° und 30 mm getrocknet) gaben 0,2718 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{30}H_{31}O_6N_3S_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.	
N	6,72	6,84	6,62	—	%
S	15,36	—	—	14,65	„.

Sulfonierung von Methylbenzylanilin.

Beim Sulfonieren des Methylbenzylanilins unter den gleichen Bedingungen, wie sie oben für das Äthylbenzylanilin

angegeben sind, entsteht, wie Kristallisations- und Löslichkeitsversuche und die Analyse der Salze dartaten, keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von Mono- und Disulfonsäuren.

Einheitliche Produkte lieferte hingegen folgende Arbeitsweise.

50 g Methylbenzylanilin wurden langsam in 200 g Monohydrat eingetragen; das Gemisch wurde auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln so lange erwärmt, bis beim Versetzen einer verdünnten Probe mit Ammoniak keine ölige Ausscheidung mehr entstand, was nach 1—2 Stunden der Fall war. Das Reaktionsprodukt, auf Eis gegossen, mit Bariumkarbonat neutralisiert, nach der Filtration auf ein kleines Volumen eingedampft und stehengelassen, ergab Büschel von sehr feinen Nädelchen, die sich bei der geringsten Bewegung der Flüssigkeit zu teigigen Klumpen zusammenballten. Durch Absaugen auf einem Tonfilter zur Entfernung der Mutterlauge und Auflösen der verbleibenden Krusten in heißem Alkohol ließ sich das Bariumsalz als weißes, kristallinisches Pulver gewinnen. Es ist in heißem Wasser sehr leicht löslich (bei 98° lösen sich ca. 100—105%; in Wasser von 20° nur 1,8%) und läßt sich jetzt auch aus Wasser besser kristallisieren als vor der Alkoholbehandlung.

0,6213 g Substanz (aus Wasser umkristallisiert) verloren im Vakuum bei 100° und 30 mm = 0,0313 g.

	Berechnet für $(C_{14}H_{14}O_3NS)_2Ba + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,96	5,03%.

1. 0,1310 g Substanz (kristallwasserfrei) gaben 0,0439 g $BaSO_4$.
2. 0,1367 g Substanz (kristallwasserfrei) gaben 5,1 ccm N bei 720,5 mm und 18°.

	Berechnet für $(C_{14}H_{14}O_3NS)_2Ba$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	19,88	19,73	— %
N	4,06	—	4,08 „.

Methylbenzylanilinsulfonsaures Kalium. Das Salz läßt sich aus dem Ba-Salz durch Umsetzen mit der berechneten Menge Kaliumsulfat, Eindampfen des Filtrates bis zur

Sirupkonsistenz, Versetzen mit Alkohol und Kratzen der Gefäßwandungen als kristallinische Masse gewinnen, die durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann.

1. 0,2166 g Substanz (getrocknet bei 35 mm und 110°) gaben 0,0597 g K_2SO_4.
2. 0,2920 g Substanz (getrocknet bei 35 mm und 110°) gaben 12,0 ccm N bei 711,3 mm und 17,5°.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3NSK$:	Gefunden: 1.	2.
K	12,38	12,44	— %
N	4,44	—	4,39 „.

Methylbenzylanilinsulfonsäure. Die freie Säure entsteht durch Zersetzen einer wäßrigen Lösung des Ba-Salzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure, Eindampfen des Filtrates bis zur Sirupkonsistenz und Versetzen der konzentrierten Flüssigkeit mit heißem Alkohol. Dabei verwandelt sich die Hauptmenge in ein kristallinisches Pulver, während ein kleiner Teil in Lösung geht und beim Erkalten auskristallisiert.

Während die Äthylbenzylanilinsulfonsäure in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und aus heißem gut umkristallisiert werden kann, scheidet sich die Methylbenzylanilinsulfonsäure aus konzentrierter wäßriger Lösung nicht einmal beim Einleiten von Salzsäuregas aus.

0,3176 g Substanz gaben 14,1 ccm N bei 712,4 mm und 17°.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}O_3NS$:	Gefunden:
N	5,05	4,82 %.

Methyl-p-oxybenzylanilin.

Die Überführung der Sulfonsäure in das Phenol geschah analog dem beim Äthylderivat angewendeten Verfahren. Die Störung durch Klumpenbildung in der Schmelze wurde vermieden durch sukzessives Entfernen der zusammengeballten Massen, bis alles K-Salz eingetragen war. Darauf wurden die herausgenommenen Klumpen wieder zur Schmelze gegeben und die Operation unter stetem Rühren und fortgesetztem Erhitzen

auf ca. 280° nach ca. $^1/_2$ Stunde zu Ende gebracht. Die Aufarbeitung der Schmelze geschah wie gewöhnlich, wobei das entstandene Phenol als Öl erhalten werden konnte, das weder durch Vakuumdestillation gereinigt, noch durch Behandeln mit Lösungsmitteln in feste Form zu bringen war. Erst nach längerem Stehen im Eisschrank erstarrte das auf Tonscherben gestrichene Öl zu einer kristallinischen Masse, welche direkt zur Stickstoffbestimmung verwendet wurde. Schmelzpunkt 40°—41°.

0,2060 g Substanz gaben 11,9 ccm N. bei 722,3 mm und 17,5°.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}ON$:	Gefunden:
N	6,57	6,34 %.

Nitrosierung der Methylbenzylanilinsulfonsäure.

Die Nitrosierung verläuft besser als beim Äthylderivat, weil infolge größerer Löslichkeit der Sulfonsäure konzentrierter gearbeitet werden kann. Zweckmäßig verfährt man folgendermaßen:

Eine warm gesättigte Lösung der freien Sulfonsäure in Eisessig wurde abgekühlt (wobei sich ein kleiner Teil der Säure wieder ausschied) und dann mit der nötigen Menge Amylnitrit versetzt. Es fiel ein rotbrauner, kristallinischer Körper aus. Dieser wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit Äther so lange gewaschen, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war. Dabei hatte sich die rote Farbe des Körpers in eine grüne verwandelt.

Die Analyse ergab einen um ca. $1^1/_2$ % zu niedrigen Stickstoffgehalt, ohne Zweifel herrührend von einer Beimischung an unnitrosierter Substanz. Reines Analysenmaterial war nicht zu erhalten.

Reduktion der Nitrosomethylbenzylanilinsulfonsäure.

Die Reduktion wurde, wie beim Äthylderivat beschrieben, mit Zinkstaub und Schwefelsäure ausgeführt.

Das Verhalten des gewonnenen Körpers deutet darauf hin, daß nicht die gesuchte p-Amidomethylbenzylanilinsulfonsäure, sondern eine andere Verbindung entstanden ist.

Dimethyldibenzylthionindisulfonsäure.

Die Herstellung dieses Farbstoffes gelingt auf analoge Weise, wie die des Äthylderivates. Die Ausbeute läßt zu wünschen übrig und der Reinigung stehen die früher geschilderten Schwierigkeiten im Wege. Die freie Sulfonsäure wie deren Salze sind leicht löslich und nur als harzige Massen abzuscheiden.

Leukodimethyldibenzylthioninsulfonsäure.

Die Reduktion des Farbstoffes wurde mit Zinkstaub und Essigsäure bewirkt. Nach Zusatz von Schwefelsäure zum Filtrat schied sich ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der stark zinkhaltig war und deshalb mit viel schwefligsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen wurde. Die frisch bereitete Substanz verhält sich typisch als Leukofarbstoff, zersetzt sich aber schon beim Trocknen im Vakuum unter Schwarzfärbung, was durch die gemachten N-, S- und Zn-Bestimmungen seine Bestätigung fand.

Nitrierung des Methylbenzylanilins.

Nach der Grollschen Methode[1]) wurden 20 g Methylbenzylanilin in 400 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und zu der auf 0° gekühlten Lösung ein Gemisch von 10 g Salpetersäure (36° Bé.) mit 40 g Schwefelsäure ganz langsam zufließen gelassen. Nach achtstündigem Stehen wurde das auf Eis gegossene Reaktionsgemisch mit gepulverter Kristallsoda neutralisiert, der sich ausscheidende Nitrokörper herausgenommen und aus Alkohol oder Benzol umkristallisiert. Der Körper kristallisiert aus Alkohol in schönen, hellgelben Blättchen, aus Benzol in kleinen, derben Prismen und besitzt den Schmelzpunkt 51°—52°.

Während bei der Nitrierung des Äthylbenzylanilins nach Schultz, Rohde und Bosch[2]) neben m-Nitrobenzyläthylanilin

[1]) Ber. 19, 198 (1886).
[2]) Ann. Chem. 334 (1904).

noch die isomere Para-Verbindung entsteht, erscheint hier das Nitrierungsprodukt von einheitlicher Beschaffenheit.

1. 0,2455 g Substanz (getrocknet im Vakuum bei 20° und 35 mm) gaben 26,5 ccm N bei 725,4 mm und 23°.
2. 0,1509 g Substanz (getrocknet im Vakuum bei 20° und 35 mm) gaben 0,0812 g H_2O und 0,3811 g CO_2.
3. 0,1320 g Substanz (getrocknet im Vakuum bei 20° und 35 mm) gaben 0,0694 g H_2O und 0,3347 g CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	
C	69,36	—	68,89	69,17	%
H	5,84	—	6,02	5,88	„
N	11,59	11,59	—	—	„.

Durch Zusammengießen der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates des Nitrokörpers und einer wäßrigen Pikrinsäurelösung entsteht ein Pikrat, welches nach dreimaligem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt von 112°—113° zeigte.

Bei der oxydativen Spaltung konnte die Bildung von m-Nitrobenzoesäure nachgewiesen werden. Der Eintritt der NO_2-Gruppe hat demnach, wie dies Schultz, Rohde und Bosch für Äthylbenzylanilin nachgewiesen haben, in der Benzylgruppe und zwar in Meta-Stellung zur CH_2-Gruppe stattgefunden.

Reduktion des Methyl-m-nitrobenzylanilins.

10 g des reinen Nitrokörpers wurden in 20prozent. Salzsäure gelöst, in die Lösung unter öfterem Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich Zinnchlorür eingetragen und, so oft Gelbfärbung durch Ausscheidung der Nitrobase eintrat, frische Salzsäure zugefügt. Nachdem die Reduktion beendigt, wurde das Gemisch auf Eis gegossen, mit Natronlauge alkalisiert, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nach dem Trocknen rasch eingedunstet und der ölige Rückstand mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid versetzt. Hierauf folgte nach zeitweiligem Stehenlassen mehrfache

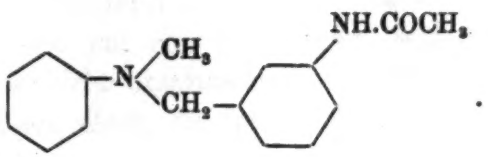
Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasser, unter Zugabe von etwas Ammoniumkarbonat, zur Abstumpfung der gebildeten Essigsäure. Nach mehrtägigem Stehen mit oft erneutem Wasser war das überschüssige Anhydrid verseift und das Acetylamidobenzylmethylanilin erstarrt, so daß es getrocknet und aus heißem, wäßrigem Alkohol umkristallisiert werden konnte.

Der Körper bildet feine farblose Blättchen und schmilzt bei 88°.

1. 0,0993 g Substanz (getrocknet im Vakuum bei 50° und 35 mm) gaben 10,4 ccm N bei 723,5 mm und 22,5°.
2. 0,1580 g Substanz (getrocknet im Vakuum bei 50° und 35 mm) gaben 0,4374 g CO_2 und 0,1080 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}ON_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	75,53	—	75,51 %
H	7,15	—	7,65 „
N	11,05	11,24	— „

entsprechend der Formel:



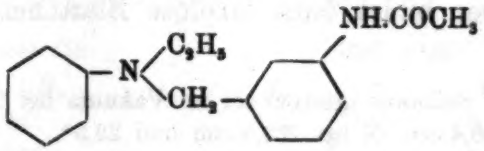
Reduktion des Äthyl-m-nitrobenzylanilins.

Die Reduktion wurde wie beim Methylderivat ausgeführt. Das Chlorhydrat der Nitroverbindung scheidet sich hier zum großen Teil aus, doch geht es mit der fortschreitenden Reduktion wieder in Lösung. Die Reinigung des Acetylderivates kann mit wäßrigem Alkohol oder mit heißem Ligroin erfolgen. Es bildet helle, glimmerartige Blättchen, die bei 96° schmelzen.

1. 0,1091 g Substanz (getrocknet im Vakuum bei 60° und 35 mm) gaben 10,6 ccm N bei 724,0 mm und 22°.
2. 0,1510 g Substanz (getrocknet im Vakuum bei 60° und 35 mm) gaben 0,4214 g CO_2 und 0,1056 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}ON_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,03	—	76,13 %
H	7,53	—	7,82 „
N	10,47	10,46	— „.

entsprechend der Formel:



Zürich, Oktober 1907.

Welche Substanzen enthalten eine leicht lösbare einfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung?

von

Hermann Emde.

In dem gleichnamigen Aufsatze von E. Mohr[1]) wurde mit Bezug auf eine Arbeit von J. v. Braun und A. Steindorff[2]) über das γ-Conicein die Frage erörtert, wie weit Verbindungen mit der Gruppierung N.C:C eine leichte Auflösbarkeit der N.C-Gruppe aufweisen, und an einer Reihe von Beispielen dargelegt, daß die geringe Haftfestigkeit des Stickstoffs hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, durch die benachbarte Kohlenstoffdoppelbindung bedingt ist. Diesen Beispielen möchte ich eins hinzufügen, aus dem sich ergibt, daß selbst eine nicht unmittelbar benachbarte C:C-Bindung, und ausschließlich diese, die leichte Abspaltung des Stickstoffs bedingen kann.

Wie ich a. a. O.[3]) ausführlich gezeigt habe, wird Styryltrimethylammoniumchlorid,

$$C_6H_5.CH:CH.CH_2N(CH_3)_3Cl,$$

durch Natriumamalgam in nahezu neutraler Lösung unter Wasserstoffaufnahme gespalten in α-Phenylpropylen,

$$C_6H_5.CH:CH.CH_3,$$

und Trimethylaminchlorhydrat

$$N(CH_3)_3HCl.$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 549 (1907).
[2]) Ber. 28, 3094 (1905).
[3]) Arch. d. Pharm. 244, 289 (1906).

Löst man nun die Doppelbindung des Styryltrimethylammoniumchlorids, etwa durch Anlagerung von HOCl, so erhält man ein Chlorhydrin, aus dem sich durch Natriumamalgam der Stickstoffkomplex nicht mehr abspalten läßt. Es entsteht vielmehr durch Austausch von Cl gegen H ein Aminoalkohol, der sich nur dadurch vom Styryltrimethylammoniumchlorid unterscheidet, daß er an Stelle der Doppelbindung die Elemente des Wassers enthält, und dessen N.C-Bindung ungleich fester ist, als die des Ausgangsmaterials.

Ich bin damit beschäftigt, den gegenseitigen Einfluß der N.C- und der C:C-Bindung bei verschiedener Entfernung voneinander und bei wechselnder Beschwerung des Stickstoffs, sowie des C:C-haltigen Komplexes zu untersuchen, und bitte, mir dieses Arbeitsgebiet noch auf einige Zeit zu überlassen. Schon jetzt möchte ich darauf aufmerksam machen, daß bei den Basen vom Typus des Vinylamins,

$$CH_2:CHNH_2,$$

und ähnlichen, zu denen ja auch das Styrylamin,

$$C_6H_5.CH:CH.CH_2.NH_2,$$

gehört, jene Wechselbeziehungen besonders klar hervortreten. Die niederen Homologen, wie das Vinylamin selbst, sind z. B. bekanntlich durch direkte Vereinigung von ungesättigten Monohalogenalkylen mit Ammoniak, bezw. mit Aminen von niedrigem Kohlenstoffgehalt nicht darstellbar; bei den höheren Homologen ist die direkte Synthese bei gewöhnlicher oder niedrigerer Temperatur möglich, sie zerfallen jedoch beim Erwärmen, besonders, wenn sie einen schweren Stickstoffkomplex enthalten, leicht in ihre Komponenten:

Styrylpyridiniumchlorid,

$$C_6H_5.CH:CH.CH_2.NC_5H_5Cl,$$

z. B. sowie das intensiv rote Additionsprodukt aus Styrylchlorid und Chinolin scheint sich schon beim Kochen in verdünnter Lösung zu spalten; die Doppelbindung in jenen Basen ist auffallend wenig reaktionsfähig, wie ich das beim Styrylamin, Styrylmethylamin und Styryltrimethylammoniumchlorid an ihrem Verhalten gegen H_2, HJ, HBr und HOCl gezeigt habe (a. a. O.).

Von Untersuchungen in der angedeuteten Richtung steht vielleicht zunächst ein Einblick in die Bedingungen zu erwarten, die erfüllt sein müssen, damit der Hofmannsche Abbau nach erschöpfender Methylierung möglich sei, und es werden sich dann vielleicht aus der niederen oder höheren Temperatur, d. h. aus der größeren oder geringeren Leichtigkeit, mit der er durchführbar ist, Rückschlüsse eröffnen auf die Konstitution der betreffenden Verbindungen.

Braunschweig, Techn. Hochschule,
Laboratorium für pharmazeutische Chemie und Nahrungsmittelchemie,
23. Oktober 1907.

Notiz über die Darstellung des Trimethylens nach meiner Methode;

von

G. Gustavson.

In Anbetracht der Abweichungen von meiner Methode bei der Darstellung des Trimethylens (R. Willstätter und J. Bruce, Reduktion des Trimethylens)[1]) wird vielleicht nicht ganz unnötig sein, hier die Bedingungen der Methode in die Erinnerung der Fachgenossen zu bringen. Nach meinen Angaben[2]) muß man bei der Darstellung des Trimethylens verdünnten Alkohol anwenden, etwa von 75 %, und man soll die Temperatur des Wasserbades erst zu Ende der Operation etwas über 60° erhöhen.

In der zitierten Abhandlung von R. Willstätter und J. Bruce sind zwei Versuche der Darstellung des Trimethylens angeführt, und zwar 1. Alkohol von 95 % und Temperatur des Wasserbades 70°—80°, und 2. Alkohol von 95 %, mit etwas Wasser verdünnt, und Temperatur des Wasserbades 65°. Die Verfasser haben also nur im letzten Falle eigentlich nach meiner Methode gearbeitet. Nun haben sie in diesem Falle ganz reines Trimethylen erhalten. Eine weitere unerläßliche Bedingung, um reines Trimethylen zu erhalten, besteht im Verwerfen der ersten Portionen von Gas, weil man Trimethylenbromid auch nicht durch wiederholte Destillation ganz von Propylenbromid befreien kann. Übrigens habe ich die Methode der Darstellung von ganz reinem Trimethylenbromid früher angegeben.[3])

---

[1]) Ber. 40, 4456 (1907).
[2]) Dies. Journ. [2] 36, 300 (1887).
[3]) Daselbst [2] 59, 302 (1899).

Chemisches und Physikalisches aus Platon[1])

von

Edmund O. von Lippmann.

1. Einleitung.

Wie für die Geschichte der Philosophie so bildet Platon auch für die der Naturwissenschaft einen unvergänglichen Markstein, und zwar nicht nur seiner inneren Bedeutung, sondern auch seiner äußeren Stellung nach: jenseits der Grenze liegt das Trümmerfeld der Fragmente, aus denen nur mühsam und mit oft zweifelhaftem Erfolge, an der Hand lückenhafter und nicht selten mißverständlicher Zitate oder Berichte, die Lehrgebäude der großen und tiefsinnigen „Vor-Sokratiker" rekonstruiert werden können; im diesseitigen Gebiete aber erheben sich, wohlerhalten und in Fülle, reiche Denkmale, deren Anblick den Geist ihrer Schöpfer noch unmittelbar zu uns sprechen läßt, so daß erst mit ihnen die wahrhaft urkundliche Geschichte der Forschung beginnt.

Sämtliche Werke, die Platon hinterließ, als er achtzigjährig 347 v. Chr. starb, hat uns ein günstiges Geschick unzerstört bewahrt, und niemals waltete in der Meinung aller Zeiten daran ein Zweifel, daß sie als unverlierbares Gut zu dem Besten und Höchsten zählen, was das Griechentum, ja was die Menschheit hervorgebracht hat. Betreffs der Zuverlässigkeit der Überlieferung gingen und gehen jedoch die Ansichten auseinander, und auch von den 35 „authentischen" Dialogen mögen einige in ihrer Gesamtheit, andere in einzelnen Teilen nicht von Platon selbst herrühren, vielmehr von ihm nahestehenden und seinem Kreise durchaus zugehörigen Schülern; für sicher gilt es, daß das unvollendet hinterlassene Werk „Die Gesetze" durch Philippos aus Opus redigiert wurde, und daß dieser ihm das 13. Buch, die sogenannte „Epinomis", hinzufügte. Auch über die Abfassungszeit und

[1]) Herr Professor Dr. v. Lippmann hat die hier abgedruckte Abhandlung bei festlicher Gelegenheit freundlichst dem Herausgeber des Journals gewidmet, der nun selbst den lebhaften Wunsch hegt, die anregende, gedankenreiche Schrift durch Veröffentlichung in diesem Journal weiteren Kreisen zugänglich zu machen. E. v. M.

die Reihenfolge der Dialoge ist die Kritik nur bezüglich einiger Hauptpunkte zu übereinstimmenden Ergebnissen gelangt, während im Einzelnen die äußeren, inneren, sprachlichen, grammatischen, und stilistischen Kennzeichen häufig versagen, um so mehr als viele Unterschiede und Widersprüche schon allein durch den Entwicklungsgang des Verfassers während einer mindestens fünfzigjährigen schriftstellerischen Tätigkeit, sowie durch die Möglichkeit von Neuausgaben und Umarbeitungen der älteren Gespräche, genügend erklärbar sind.

Den nachstehenden Darlegungen ist die Gesamtheit der Schriften zugrunde gelegt, die den Corpus der platonischen Werke bilden, und angesichts ihres durchgehenden inneren Zusammenhanges als ein großes Ganzes gelten dürfen; die Übersetzungen sind der klassischen zehnbändigen Ausgabe von Müller und Steinhart[1]) entnommen, und auf diese, als für jedermann zugänglich und vergleichbar, weisen auch die angeführten Belegstellen hin. Es sollen zunächst in Kürze einige zum Verständnis unerläßliche philosophische Prinzipien Platons, sodann ausführlich seine Meinungen über chemische und physikalische Fragen wiedergegeben werden, während eine Besprechung der Bedeutung und Fortwirkung dieser Lehren dem Schlusse vorbehalten bleibe.[2])

2. Allgemeines.

Das dem Freunde der Weltweisheit angemessene Gefühl ist das des „Sich-Verwunderns", denn in ihm liegt der Anfang aller Philosophie.[3]) Dem Nachdenkenden wird vor allem klar werden, daß wir die Dinge nicht so zu erkennen vermögen, wie sie sind, sondern nur so, wie sie uns erscheinen; es trügt aber der Sinnenschein, es täuscht die Wahrscheinlichkeit und die Selbstverständlichkeit, wenngleich diese der großen Menge so sehr zusagen[4]), es beirrt (im Ganzen wie im Einzelnen) das Zurückgehen von der Folge auf den sich doch so

---

[1]) Leipzig, 1850—1873; bei den Citaten gibt die erste Ziffer die Band-, die zweite die Seiten-Zahl an.

[2]) Näheres über Platons Philosophie s. in den Werken u. Abhandlungen von Gomperz, Grote, Rohde, Steinhart, Windelband, Zeller.

[3]) Theätet III, 120. [4]) Phädon IV, 511.

augenfällig darbietenden Grund[1]), und nichts ist daher ungerechtfertigter als die so verbreitete Meinung: „Wirklich ist allein das, was man geradezu mit Händen greifen kann.“[2]) Sind aber die Dinge für uns Erscheinung, so sind sie darum doch kein Schein. Unrichtig bleibt daher die Behauptung des Protagoras (geb. um 485 v. Chr.): „Der Mensch ist das Maß aller Dinge“, selbst mit der Einschränkung auf den verständigen Menschen[3]); ebenso einseitig sind die Aussprüche des Heraklit (gest. um 475 v. Chr.): „Alles fließt, ... nichts ist beständig, ... man kann nicht zweimal in denselben Fluß steigen ...“, denn auch der durch Drehen schwindlig Gewordene glaubt, die gesamte Umgebung bewege sich in endlosem Kreislaufe, und verlegt die Ursache seiner Wahrnehmung in die Natur der Gegenstände, statt sie in sich selbst zu suchen.[4]) Alle solche Sätze gelten eben nur für die Welt der Erscheinung, die Dinge besitzen aber, auch von uns und unserer Vorstellung abgesehen, ihr von der Natur aus bestimmtes, ihnen eigentümliches, für sich selbst bestehendes Wesen.[5])

Dieses Wesentliche nun, das den Objekten der Wahrnehmung und den wechselnden, täuschenden Erscheinungen der Sinnenwelt in ihrem unaufhörlichen „Werden“ zugrunde liegt, nannte Platon die „Ideen“; in ihnen sah er die Träger des wahren, beharrenden, und ewig beständigen „Seins“, und zwar anfänglich mehr im Sinne von Gattungsbegriffen, unveränderlichen Formen, raum- und zeitlosen Urbildern der individuellen Geschöpfe und Dinge, in späterer Zeit aber vorwiegend im Sinne wirkender Kräfte, zielsetzender Zweckursachen, die als gestaltende Realitäten den Geschöpfen und Dingen Dasein und Individualität verleihen, und die Richtung des Geschehens bestimmen. Die Ideen bilden den Gegenstand begrifflicher Erkenntnis durch die Vernunft, und daher das letzte wahre Ziel wissenschaftlicher Forschung, ja sogar insoweit das einzige völlig Gewisse, als die Ergebnisse der reinen Denktätigkeit sicherer sind wie die des trügerischen Sinnenscheines.[6]) Was

[1]) Phädon IV, 517. [2]) Theätet III, 120.
[3]) Kratylos II, 580; Theätet III, 158.
[4]) Kratylos II, 602, 614. [5]) ebd. II, 581.
[6]) Phädon IV, 473.

den Bereich dieses letzteren betrifft, so stellen sich in ihm der Ermittlung der Wahrheit ganz außerordentliche, ja zumeist unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen, man muß sich daher häufig begnügen, statt des Wahren nur das Wahrscheinliche ausfindig zu machen[1]), ja vermag selbst dieses oft nur im Gewande des Mythus vorzutragen.

3. Die vier Elemente.

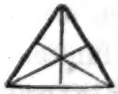
Die Uranfänge des Seins und der Bewegung sind unergründlich und unerklärbar[2]), jegliche Vorstellung über das Werden unserer Welt, des „Kosmos", setzt jene schon als gegeben voraus.

Allem Entstehen liegt ein Erstes, Ursprüngliches zugrunde: das Unbegrenzte, ein unsichtbares, unbestimmtes, weder geformtes noch gestaltetes, aber bildsames, allempfängliches Wesen, „die Mutter" oder „der Schoß" alles Werdens.[3]) — Wie Platon diese Lehre verstanden wissen wollte, darüber gehen die Ansichten der Erklärer seit jeher und bis auf den heutigen Tag auseinander: Die Einen (unter ihnen, anscheinend schon Aristoteles) nehmen eine eigentliche Urmaterie (Hyle) an, ein in steter, aber ungeordneter Bewegung befindliches, qualitätsloses Substrat aller Elemente, den Träger ihrer zahllosen wechselnden Gestaltungen, und das Bleibende bei ihren Wandlungen; die Anderen bestreiten, daß es sich um eine stoffartige Realität handle, identifizieren vielmehr das Unbegrenzte mit dem leeren Raum der eleatischen Philosophen, in dem, nicht aus dem, alle Dinge entstehen. Sicher ist indes, daß Platon die Welt der Erscheinung (die Körperwelt, den Kosmos) aus diesem „Unbegrenzten" hervorgehen läßt, und zwar vermöge einer Durchdringung mit der „Begrenzung": Der Kosmos ist geformter Raum, geformt unter dem Einflusse der Ideen als Zweckursachen, und das Unbegrenzte wird durch die geometrische Begrenzung zum Körper und erlangt durch sie die körperliche Realität. Die Realität, und mit ihr die Erkennbarkeit der Dinge, sind also wesentlich an ihre Be-

[1]) Timäus VI, 197, u. auch sonst sehr häufig.
[2]) Theätet III, 186; Phädros IV, 117.
[3]) Timäus VI, 171.

stimmung durch geometrische Formen geknüpft, und die Mathematik erweist sich so als die Vermittlerin zwischen den Ideen und den Objekten der Anschauung; hieraus erklärt sich die hohe Wichtigkeit, die Platon diesem Wissenszweige beimaß, und der er durch die Überschrift des Einganges zu seiner Lehrstätte Ausdruck gegeben haben soll: „Kein der Mathematik Unkundiger trete hier ein."

Als Flächen der Begrenzung sind zwei Arten rechtwinkliger Dreiecke anzusehen, das gleichschenklige und jenes „unter den nicht-gleichschenkligen schönste", dessen Hypotenuse doppelt so groß ist wie die kleinere Kathete[1]); es sind dies die Dreiecke, die durch Zerfällung des Quadrates und des gleichseitigen Dreiecks entstehen,



Nun lassen sich in der Welt vier Elemente nachweisen: das Feuer, das sie sichtbar, die Erde, die sie tastbar macht, und als mittlere Proportionalen zwischen diesen die Luft und das Wasser, so daß sich Feuer: Luft = Luft: Wasser = Wasser: Erde verhält[2]); von diesen gingen die Erde aus der ersten, das Feuer, die Luft, und das Wasser aber aus der zweiten Art der rechtwinkligen Dreiecke hervor, und zwar derart, daß jene Begrenzungsflächen gewisse Teile des Raumes zu bestimmten Gestalten zusammenfaßten, so daß erst durch ein solches Zusammenfügen und Ordnen der Dreiecke nach arithmetischen und geometrischen Verhältnissen die Elemente entstanden[3]); mit Recht kann man sie daher als „die zur Entstehung gediehene Bewegung" auffassen[4]), als Endergebnis eines Strebens nach geregelter Anordnung, bei der sich, der Natur des Entstehenden und dem waltenden Zufalle der Bewegung gemäß, das Ähnliche zu vereinigen, das Unähnliche aber zu fliehen trachtet[5]) und Jegliches einem bestimmten, ihm seinem Wesen nach natürlichen Orte zustrebt.[6])

---

[1]) Timäus VI, 175 ff. [2]) ebd. VI, 149 ff.
[3]) ebd. VI, 175 ff., 193, 198; Gesetze VII, 338.
[4]) Gesetze VII, 430.
[5]) Timäus VI, 173; Gesetze VII, 329.
[6]) Timäus VI, 186.

Aus der Schwere, Kompaktheit, Festigkeit, Bildsamkeit und Beweglichkeit der Elemente läßt sich auch deren Gestaltung erschließen, die man jedoch nur an größeren Massenteilchen erkennen kann, nicht an den kleinsten, einzeln gar nicht sichtbaren: die Erde hat die Form des Würfels, das Wasser die des Ikosaeders, die Luft die des Oktaeders, das Feuer, als das flüchtigste, die rein pyramidal ansteigende des Tetraeders.[1]) — Von den bekanntlich allein möglichen fünf regelmäßigen „platonischen" Körpern können durch einzelne oder kombinierte Dreiecksflächen der beschriebenen Gestalt nur die vier Genannten begrenzt werden, und schon Pythagoras (im 6. Jahrh.), Philolaos (im 5. Jahrh., vermutlich etwas jünger als Sokrates), und wohl auch Empedokles (gest. um 435 v. Chr.) brachten diese mit den vier Elementen in Zusammenhang; den fünften der regelmäßigen Körper, das Dodekaeder, setzt Platon nicht in Beziehung zu den einzelnen Elementen, sondern zum Weltganzen, dessen Kugelform es durch sein Äußeres am nächsten kommt.

Die geometrische Gestalt der Elemente macht auch erklärlich, daß die feineren und flüchtigeren nicht nur imstande sind, in die Poren der gröberen einzudringen und diese in kleinste Teilchen zu zersplittern, sondern daß sie unter Umständen auch vermögen, die kleinsten Teilchen in ihre Elementardreiecke aufzulösen, die sich dann wieder leicht anderweitig aneinander lagern: Die Erde geht allerdings, weil das die Sondergestalt ihrer Dreiecke bedingt, in keinen sonstigen Körper über; aber das Oktaeder der Luft kann in zwei Tetraeder des Feuers zerfallen oder sich aus ihnen bilden, und das nämliche Verhältnis besteht zwischen einem Ikosaeder des Wassers und $2^1/_2$ Oktaedern der Luft, oder zwei Oktaedern der Luft nebst einem Tetraeder des Feuers, und es ist ersichtlich, daß bei diesen Umsetzungen ein Stoff schließlich völlig die Natur des anderen annimmt.[2]) Alles ist daher wandelbar, und Jegliches geht in das Andere über.[3]) Wasser verdichtet sich zu Erde und Stein oder verdünnt sich zu Dunst und Luft, entzündete Luft gibt Feuer, verlöschendes Feuer

[1]) Timäus VI, 175 ff. [2]) ebd. VI, 175 ff.
[3]) ebd. VI, 169; Phädon IV, 480.

wieder Luft, verdichtete Luft erst Nebel dann Wasser, und so vollziehen sich alle Vorgänge in unaufhörlichem Kreislaufe.

Was nun die einzelnen Elemente anbelangt, so geht das Feuer und mit ihm das Licht und die Wärme, von der Sonne aus[1]), doch entstehen Feuer und Wärme auch durch Umschwung und Reibung, und diese wieder durch Bewegung.[2]) Vom Feuer gibt es viele Stufen und Arten[3]), und die Wärme kann daher zu- und abnehmen, ohne daß man hierfür letzte Grenzen anzugeben vermöchte[4]); mäßige Wärme erweist sich als wohltätig und läßt alles wachsen und gedeihen[5]), scharfes Feuer aber wirkt zerschneidend infolge der Schärfe der Kanten und Winkel seiner Dreiecke, der Schnelligkeit ihrer Bewegung, sowie ihrer Kleinheit; hieraus erklärt es sich, daß kein Körper den Durchgang der Wärme völlig aufzuhalten oder zu verhindern vermag, und daß die Hitze für uns mit der bestimmten Empfindung eines „Scharfen" verbunden ist.[6])

Von der Luft gibt es gleichfalls mannigfache Arten und Grade. Wenn ihre Dichte, die genügt, um Gegenstände von der Erde aufzuwirbeln[7]), noch zunimmt, so wird sie unreiner, und bildet zunächst Dämpfe und Dünste, die Träger der Gerüche, die zwar schon dichter als Luft aber noch dünner als Wasser sind, und daher erst bei weiterer Verdichtung in dieses übergehen.[8]) Die reinste Luft, der gewöhnlichen an Reinheit ebenso weit überlegen wie diese dem Wasser, ist der Äther, der vermöge seiner Leichtigkeit über den irdischen Luftraum emporsteigt und ihn in stetiger Strömung umkreist.[9]) — Es ist bemerkenswert, daß Platon den Äther nicht als fünftes Element anerkennt; als solches wird er erst in dem später zugefügten 13. Buche der Gesetze („Epinomis") bezeichnet.[10])

Das Wasser ist seinem Wesen nach sehr unbeständig und so leicht zu schädigen und zu verderben, daß seine Reinheit im öffentlichen Interesse unter gesetzlichen Schutz ge-

---

[1]) Kratylos II, 617.
[2]) Theätet II, 116.
[3]) Timäus III, 179 ff.
[4]) Philebos IV, 683.
[5]) Theätet III, 116.
[6]) Timäus VI, 178, 184, 204; 179.
[7]) Kratylos II, 613.
[8]) Timäus VI, 179 ff., 190; Phädon IV, 534 ff.
[9]) Timäus, a. a. O.; Phädon, a. a. O.; Kratylos II, 613.
[10]) Epinomis VIII, 130.

stellt wird[1]); durch die Zwischenstufen des Rauches und der Dünste geht es unter Umwandlung seiner Natur in Luft über, beim Entweichen seiner Luft- und Feuerteilchen aber verdichtet es sich, und gesteht oberhalb der Erde zu Schnee und Hagel, auf der Erde zu Reif und Eis.[2]) In richtiger Mischung mit Feuerteilchen, d. h. bei genügender Wärme, nehmen es die Pflanzen als ihr wichtigstes Nahrungsmittel auf und erzeugen aus ihm ihre Säfte, von denen es vier Hauptarten gibt[3]): die Wein-artigen, die Öl-, Pech- und Harz-artigen, die Honig-artigen, und die Milch-artigen, die zuweilen auch gleich geronnener Milch ausgeschwitzt werden (Opos, daher Opium!). Als Flüssiges und Nasses hat das Wasser auch die Natur des Geschmolzenen, und gibt daher beim Abkühlen und Erstarren Gesteine und Erden; die Wachs- und Harz-ähnlichen Mineralien enthalten noch viel unverändertes Wasser, die Erze nur mehr wenig, die Glas- und Schmelz-artigen keines oder fast keines.[4])

Die Erde wird unter dem Einflusse des Feuers, des Wassers, und des Druckes verschiedentlich verändert, bald zu schönen durchsichtigen Gesteinen, bald zu Kochsalz und Laugen-ähnlichen Salzen, die man durch Wasser ausziehen kann, bald zu festem Ton; die Teile, die wiederholt und abwechselnd durch Erhitzen und Abkühlen dem Feuer und Wasser ausgesetzt waren, sind zumeist durch beide nicht mehr veränderlich, und weder löslich noch schmelzbar[5]), während im übrigen die Löslichkeit wesentlich von der Dichte der Einzelstoffe abhängt, die den feineren Teilchen des kalten oder heißen Wassers mehr oder minder leichten Durchgang gestattet. Gröbere und feinere erdige Teilchen, zuweilen durch die übrigen Elemente modifiziert, vermitteln die Geschmäcke, indem sie von der Zunge aus durch Blutäderchen zum Herzen geführt werden. Die gröbsten schmecken herb und zusammenziehend, bei großer Schärfe laugenhaft und ätzend, bei geringerer salzig; die feinsten, nach Art einer zarten Salbe alles ausgleichend und naturgemäß vereinigend, süß; die mitt-

[1]) Gesetze VII, 276.
[2]) Timäus VI, 190, 182; Phädon IV, 526, 530.
[3]) Timäus VI, 182. [4]) ebd. VI, 181, 183.
[5]) Timäus VI, 183, 199; Theätet III, 108.

leren, durch Aufwallen und Gären gelockert, mit Luft gemischt, und zu Wasser-enthaltenden Blasen umgebildet, sauer. Die durchdringenden, zu Kopf steigenden Geschmäcke setzen eine Verflüchtigung durch Wärme voraus, die Bitteren (z. B. die der Galle) eine Verschärfung der sauren Prinzipien.[1])

Aus den genannten vier Elementen geht alles überhaupt Existierende hervor, ebensowohl die Mineralien und Erze der Erde wie die Leiber der Pflanzen und Tiere, oder wie die Bestandteile des ganzen Weltalls; die unendliche Mannigfaltigkeit des Vorhandenen ist bedingt durch die verschiedenen Mischungsverhältnisse der Elemente, durch die verschiedenen Größen ihrer elementaren Dreiecke, und durch den Umfang der sich vollziehenden Verschmelzung entgegengesetzter Qualitäten, Wärme und Kälte, Trockenheit und Feuchte, usw.[2]), die als wahre Vereinigung und Vermählung anzusehen ist.[3])

4. Mineralische und pflanzliche Stoffe.

Beim Abkühlen und Erstarren des Wassers in der Erde, wobei es durch Gesteine und Felsen gereinigt und geläutert wird, entstehen, durch die Schmelzbarkeit noch ihren Ursprung verratend, die Metalle.[4])

Das Gold ist die feinste, dichteste und gleichförmigste aller Substanzen, und wenn es rein ist, zeigen seine Teile weder untereinander noch dem Ganzen gegenüber irgend eine Verschiedenheit, abgesehen von ihrer größeren oder kleineren Masse.[5]) Meist aber kommt es, ebenso wie die anderen Edelmetalle und Steine, nicht rein vor, sondern in Gemenge mit sonstigen Bestandteilen, angefressen und verwittert.[6]) Die Werkmeister scheiden dann erst das Geröll, die Erde und die Steine ab, wobei das wertvolle Gold nebst dem ihm verwandten Silber und Kupfer und zuweilen auch Eisen zurückbleibt; von diesen kann es nur auf feurigem Wege getrennt werden, indem man wiederholte Schmelzungen vornimmt, und

[1]) Theätet VI, 188 ff., 196, 210.
[2]) ebd. VI, 149 ff., 179; Sophist III, 548.
[3]) Gesetze VII, 329; Sophist III, 511.
[4]) Timäus VI, 181.
[5]) Timäus, a. a. O.; Protagoras I, 457.
[6]) Phädon IV, 536.

sie mit Gehaltsproben verbindet, bis zuletzt das sogenannte gediegene Gold allein übrig bleibt und sich dem Blicke darbietet.[1]) Das Gold ist das edelste der Metalle und nimmt in deren Rangordnung die oberste Stelle ein, ebenso wie in der Hesiodschen der Zeitalter und Geschlechter[2]); wie jedoch den vornehmsten Geschlechtern Glieder entspringen können, die in die mittleren oder tiefsten Stände herabsinken, während sich umgekehrt aus diesen einzelne Sprößlinge in die obersten Schichten zu erheben vermögen, so erzeugt zuweilen auch das Gold die geringeren Glieder der Rangordnung, nämlich Silber, Kupfer und Eisen, oder geht selbst aus einem von diesen hervor.[3]) Es kann daher nicht wundernehmen, daß es in der Natur zumeist im Verbande mit ihnen vorkommt; aber auch künstlich vermischt man es mit anderen Edelmetallen, und versteht z. B. mittels solcher Zusätze goldene Geräte derartig zu anderen neuen umzuarbeiten, daß diese die verschmolzenen Metalle genau im verlangten Verhältnis enthalten.[4])

Dem Golde zunächst soll einstens das Orichalkum (Bergerz) gestanden haben, das man in der Erde auffand und ehemals fast ebenso hoch schätzte wie Gold, während es jetzt nur mehr dem Namen nach bekannt ist.[5]) — Welches Metall oder Metallgemisch Platon unter Orichalkum verstand (das in späterer Zeit Messing bedeutete), ist ungewiß; aus ihm bestehen, so berichtet er, die Säule der Gesetze, sowie die Verzierungen an Fußböden, Wänden und Pfeilern in der Königsburg der sagenhaften, an Schätzen überreichen, im fernen westlichen Weltmeere gelegenen Insel „Atlantis".[6])

Das Silber kommt ebenso selten rein vor wie das Gold; es ist allverbreitet und jedermann wohlbekannt.[7])

Das Kupfer ist dem Gold verwandt, und zwar weniger edel, aber dichter und härter; das neben ihm in den Erzen oft vorhandene Erdige, das allmählich auswittert, nennt man Grünspan.[8]) Kupfer ist neben Eisen das Werkzeug des Krieges, doch verhielt sich dies nicht immer so, denn als die

---

[1]) Sophist III, 689. [2]) Staat V, 390, 559.
[3]) ebd. V, 390. [4]) Gesetze VII, 245.
[5]) Kritias VI, 331. [6]) ebd. VI, 333, 337.
[7]) Phädon IV, 536; Phädros IV, 139.
[8]) Timäus VI, 181.

Menschen noch das Leben von Hirtenvölkern führten, besaßen sie keine Metalle, und überdies gingen die Kenntnisse über deren Bearbeitung auch später zeitweise wieder verloren.[1])

Das Eisen ist ein Abfall des Goldes[2]), eine harte, schwarze Masse, und heute allgemein bekannt[3]); dafür, daß es dies, ebenso wie das Kupfer, nicht zu allen Zeiten war, zeugt noch das Verbot, im Weihbezirke der Atlantis mit eisernen Waffen zu jagen.[4]) Die Schmiede bedienen sich, je nach den Zwecken ihrer Arbeit, verschiedener in- und ausländischer Eisengattungen[5]); ferner gibt es gegossenes Eisen, dessen Stücke bald tadellos „aus einem Guß" sind, bald Fehlstellen aufweisen[6]), sowie den unüberwindlichen Stahl[7]), Adamas (was nicht Diamant bedeutet!). Wie Holz der Fäulnis, wie Getreide dem Mehltau, so fällt Eisen dem Rost anheim; Rost entsteht aus Eisen, und ebenso Grünspan aus Kupfer, infolge der Auswitterung erdiger Teilchen, und dieser Vorgang ist ein den Metallen ihrer Natur nach eigentümlicher, unter dessen Einfluß eine Zerstörung und Veränderung ihres besonderen Wesens erfolgt.[8])

Andere Stoffe als die Metalle erwähnt Platon nur ganz nebenbei und im Vorübergehen z. B.: Marmor, Gips, Karneol, Jaspis, Smaragd und sonstige Edelsteine[9]), Kochsalz und Laugensalz[10]), Bleiweiß[11]), und Schwefel, den zuerst die Ärzte und Seher (wohl als sie noch eine einzige Klasse bildeten) zur Reinigung und Räucherung (Austreibung der Krankheits-Dämonen) gebrauchten.[12])

Zur Aufnahme der Arome bedient man sich höchst reiner und geruchlos gemachter Flüssigkeiten (Öle?)[13]); kostbare Arome und Räucherwerke, wie Weihrauch, sollen in einem geordneten Staatswesen so wenig wie möglich aus fremden Ländern bezogen werden, und das Nämliche gilt für teuere Farbstoffe,

---

[1]) Gesetze VII, 415, 73. [2]) Timäus VI, 181.
[3]) Phädros IV, 139. [4]) Kritias VI, 337.
[5]) Kratylos II, 586. [6]) Sophist III, 550.
[7]) Staat V, 564 ff. [8]) Timäus VI, 181; Staat V, 644.
[9]) Phädon IV, 536; Timäus VI, 183.
[10]) Timäus, a. a. O. [11]) Lysis I, 254.
[12]) Kratylos II, 606. [13]) Timäus VI, 170.

wie den Purpur.[1]) Will man mit diesem färben, so wählt man von vornherein die beste und weißeste Wolle aus und unterwirft sie einer gewissen Vorbehandlung; sie zeigt dann schließlich den schönsten Glanz und hält auch ohne Schaden das Waschen aus, sei es allein mit Wasser, sei es mit Lauge oder Asche.[2])

Als eines Betäubungsmittels wird der Mandragora (des Alrauns) gedacht[3]); welches Gift der auch dem Sokrates gereichte sogenannte Schierlings-Trank[4]) enthielt, läßt sich weder aus der im „Phädon" gegebenen Beschreibung noch aus der Erwähnung von Wein als Gegenmittel[5]), mit Bestimmtheit entnehmen. Die geschilderten Wirkungen sind jedenfalls nicht die des heutigen Koniins.

5. Die Stoffe des tierischen und menschlichen Körpers.

Wie die Gewebe der Pflanzen, so bestehen auch die Leiber der Tiere und Menschen aus den vier Elementen[6]), jedoch nicht immer im ursprünglichen Zustande; von Erdähnlichen Stoffen z. B. finden sich allein die auf das feinste und reinste geläuterten in den Knochen, Nägeln und Haaren[7]), die Feuer-artigen hingegen treten nur in sehr abgeschwächter Form auf und machen sich in Gestalt der körperlichen Wärme bemerkbar, und, durch Wasserteilchen noch weiter gemildert, in jener der heißen Träne.[8])

Ob wirklich, wie behauptet wird, niedrige lebende Geschöpfe unter dem Einfluß der Wärme und Fäulnis entstehen können, bleibt noch fraglich.[9]) Sicher ist aber, daß dem menschlichen Körper erst die Seele zur Quelle des Lebens wird, da ihr allein (nach einer schon von Alkmaion aus Kroton zu Anfang des 5. Jhrdts. aufgestellten Lehre) die Kraft der Selbstbewegung zukommt, so daß sie ihm die Fähigkeit des Atmens erteilt[10]);

---

[1]) Gesetze VII, 279. [2]) Staat V, 408. [3]) ebd. V, 485.
[4]) Phädon IV, 469 ff. [5]) Lysis I, 257.
[6]) Gesetze VII, 329; Timäus VI, 206.
[7]) Timäus VI, 188 ff., 199.
[8]) Philebos IV, 690; Timäus VI, 192.
[9]) Phädon IV, 516. [10]) Kratylos II, 599.

das hierbei wirksame Organ ist die Lunge, die in ihr schwammiges Gefüge die eingesogene Luft und die genossenen Getränke aufnimmt und hierdurch das Blut abkühlt, und das die Leidenschaften erhitzende und Herzklopfen-erregende innere Feuer mäßigt.[1])

Erhalten wird das einmal vorhandene Leben durch die Nahrung. Speisen und Getränke erfahren unter dem Einflusse von Wärme, Atmung und Bewegung eine weitgehende Zersetzung, deren Produkte zunächst nach den Adern geleitet werden und sich dann durch diese, wie im Strome einer Wasserleitung, nach allen Teilen des ganzen Körpers ergießen; die rote Farbe des Blutes weist noch auf das Feuer (die Wärme) als zersetzende Ursache hin.[2]) Wie sich hieraus ergibt, ist der Mensch mit seinem Körper, und daher auch wieder mit seiner Seele, in vieler Hinsicht von der Beschaffenheit der Nahrung abhängig, in letzter Linie also von jener des Bodens, die diese liefert, und auf dem er lebt.[3])

Jedes Ganze besteht und entsteht zwar aus seinen Teilen, aber aus ihnen allein ist seine Gestaltung nicht erklärlich.[4]) Dies zeigt sich auch beim Menschen: seine Individualität beharrt, obwohl sein Knochengerüst und sein Haar, sein Fleisch und sein Blut, ja sein ganzer Leib, fortwährend wechselt, Erneuerung und Ergänzung verlangt.[5]) Die allmähliche Abnutzung der, den menschlichen Leib aufbauenden elementaren Dreiecke schwächt aber ihr Assimilationsvermögen für die in der Nahrung neu zugeführten, und hiermit beginnt das Altern; die schließliche Lockerung und Auflösung des Verbandes der Dreiecke im Hirn und Mark führt den Tod herbei, indem die Seele, der sie haltenden Fesseln entledigt, mit der Atemluft entschwebt.[6])

So wie das Vorhandensein und die Erhaltung einer richtigen Mischung und Verteilung der Elemente und ihrer Qualitäten (Wärme, Kälte, Feuchte, Trockenheit) Wohlbefinden und Gesundheit bedingt, so bewirkt plötzlich eintretender Mangel oder Überschuß der Elemente, oder auch deren Geraten an eine

[1]) Timäus VI, 195, 205. [2]) ebd. VI, 205, 207.
[3]) Gesetze VII, 158. [4]) Theätet III, 189.
[5]) Gastmahl IV, 315. [6]) Timäus VI, 208.

falsche Stelle, die Krankheiten; wie sich in der Natur unter dem Einfluß übermäßiger Feuchtigkeit Reif, Hagel und Mehltau einstellt, ganz so erzeugt z. B. im menschlichen Körper ein Übermaß der feurigen Theilchen Entzündung und Fieber, ein solches der luftigen, wässerigen und erdigen, ihrer wachsenden Dichte entsprechend, die zwei-, drei- und vier-tägigen Wechselfieber, und eine Anhäufung dieser verschiedenen Teilchen am unrichtigen Orte die sauren, salzigen, galligen und blutigen Verschleimungen.[1])

6. Das Weltall.

Aus den vier Elementen besteht, wie alles Irdische so auch alles Himmlische, demnach das gesamte Weltall. Dieses ist kugelförmig[2]), daher gibt es in ihm kein eigentliches Oben und Unten, vielmehr sind diese Begriffe nur relativ, und würden für Gegenfüßler, die das All umwandelten, sogar fortwährend wechseln.[3]) Das Weltall umfaßt den ganzen Umkreis des Vorhandenen, und dreht sich in endlosem geschlossenem Kreislaufe, dessen Richtung aber vielleicht aus freiem Antriebe wechselt, so oft gewisse große Abschnitte der Zeit erfüllt sind.[4]) (Mit dem „großen Abschnitt" ist vermutlich das sogenannte „platonische Jahr" gemeint, ein Zeitraum von mindestens 10000 Jahren, innerhalb dessen alle Weltkörper ihren Umlauf vollendet haben und an ihren ursprünglichen Ort zurückgekehrt sein sollen; vermutlich liegt dieser Angabe eine orientalische Quelle zugrunde.)

Inmitten des Weltalls befindet sich die Erde; ihre Oberfläche gleicht einem aus bunten Lederstückchen zusammengefügten Balle, ist aber von so ungeheurem Umfange, daß die Griechen an den Küsten des Mittelmeeres nicht anders sitzen wie Ameisen oder Frösche am Rande eines Sumpfes.[5]) Die Behauptungen, daß die Erde von der Luft oder von gewissen dem Himmel entstammenden Wirbeln getragen werde, sind unrichtig; vielmehr schwebt sie (wie schon Pythagoras und Parmenides, geboren um 540 v. Chr., lehrten) im Mittelpunkte

[1]) Phädon IV, 480; Gastmahl IV, 289; Timäus VI, 209, 214.
[2]) Timäos VI, 179, 185 ff. [3]) Staat V, 612.
[4]) Timäus VI, 149 ff.; Staatsmann III, 642.
[5]) Phädon IV, 534 ff.

einer durchaus gleichartigen Umwelt, hat demnach keinen Grund, sich eher nach der einen als nach der anderen Seite zu neigen, und beharrt daher ganz von selbst in stätem Gleichgewichte.[1]) Im Inneren der Erde herrscht aber vielfache Bewegung, denn dort bilden sich Ströme von kaltem und heißem Wasser, kaltem und heißem Schlamme, und feuriger Lava, und wälzen sich unaufhörlich durch die Abgründe und Klüfte; im größten Erdschlunde vereinigen sich alle Flüsse, und von ihm aus ergießen sich viele Gewässer nach allen Richtungen und nehmen dabei die Beschaffenheit des Erdreiches an, das sie durcheilen; von entgegengesetzten Seiten her ist ein Vordringen bis in die Mitte der Erde möglich, aber nicht darüber hinaus, denn die weitere Bewegung wäre eine wieder zur Oberfläche aufsteigende.[2])

Die Frage, ob Platon die der pythagoräischen Schule geläufige Achsendrehung der Erde anerkannt habe, ist strittig, denn in seiner Jugend lehrte er eine solche zweifellos nicht; in einigen Werken der spätesten Periode finden sich jedoch Stellen, die manche Forscher im Sinne einer bejahenden Antwort deuten wollen.[3])

Trägerin des gesamten Kosmos ist, gemäß der mythischen Darstellung im „Staat“[4]), die Weltachse, ein Spindelstab mit Spitzen aus Stahl (nicht aus Diamant), ruhend im Schoße der über allen Höhen thronenden „Ananke“ (= Notwendigkeit, als Personifikation des unwandelbaren Naturgesetzes), und unter dem Schutze ihrer Töchter, der Parzen, stehend. An der Weltachse sind über der im Mittelpunkte des Alls ruhenden Erde, und rings um diese herum, mittels Ringen oder Reifen die acht konzentrischen Sphären befestigt (von denen schon Parmenides zu berichten wußte), und zwar entsprechen ihre Distanzen den Längen jener Abschnitte einer schwingenden Saite, die, der Entdeckung des Pythagoras gemäß, harmonische Töne ergeben.[5]) Die äußerste Sphäre (8) ist von buntfarbigem Lichte erfüllt; den fünf folgenden kommen als Farben zu: (7) gelblich, (6) glänzend weiß, (5) rötlich, (4) gelblich, (3) weiß-

[1]) Phädon IV, 520, 534 ff. [2]) ebd. 534 ff.
[3]) Gesetze VII, 248 ff.; Epinomis VIII, 136 ff.
[4]) Staat V, 651 ff; 558 ff. [5]) ebd. V, 654 ff.

lich; (2) hat das glänzendste Licht und bestrahlt mit diesem[1]) auch (1). Obwohl nicht ausdrücklich gesagt wird, daß den sieben inneren Sphären die fünf Planeten nebst Sonne und Mond angeheftet sind (die indes schon Pythagoras frei hatte schweben lassen), so geht dies doch deutlich aus dem Sinne der ganzen Darlegung, sowie aus den Parallelstellen im „Timäus“[2]) und der „Epinomis“[3]) hervor: dort ist die achte Sphäre der Fixstern-Himmel, an dem sich zahlreiche in verschieden-farbigem Lichte funkelnde Sterne befestigt befinden, und die folgenden tragen: (7) den Phainon (Lichtbringer) = Saturn, (6) den Phaeton (Leuchtender) = Jupiter, (5) den Pyroeis (Feuerfarbiger) = Mars, (4) den Morgenstern = Venus, (3) den Stilbon (Glänzender) = Hermes, (2) den Helios = Sonne, (1) die Selene = Mond. Den Sphären werden Ränder von verschiedener Breite zugeschrieben[4]), — die Ursache ist dunkel, und die Reihenfolge der Breiten nicht bestimmt ersichtlich; die Erklärung der scheinbaren Bewegung der Planeten schließt sich im Ganzen der von Eudoxos, Platons Zeitgenossen, aufgestellten Lehre an, die sich der späteren Theorie der Epizyklen nähert, und setzt eine allen Sphären gemeinsame Rotation von Ost nach West, und gleichzeitig eine den sieben inneren zukommende langsamere von Westen nach Osten voraus.[5]) Für die Schnelligkeit der Bewegung sind sechs Grade maßgebend: der Fixstern-Himmel (8) steht still, ferner haben den ersten Grad der Mond (1), den Zweiten Sonne (2), Merkur (3) und Venus (4), den Dritten Mars (5), den Vierten Jupiter (6), den Fünften Saturn (7). Jeder Sphäre ist eine Sirene zugeteilt, die einen lauten Klang ertönen läßt, und diese vereinigen sich zu einem harmonischen Gesamtklange, der Harmonie der Sphären oder Sphären-Musik. Wohl nach Analogie der „Wagen“ des Helios und der Selene werden dann in Platons letzter Periode die Planeten, und die Sterne überhaupt, als „Fahrzeuge“ vorgestellt, und zwar als solche für Seelen, zu denen sie in analogem Verhältnisse stehen, wie der menschliche Körper zur menschlichen Seele.[6]) Es äußert sich hierin

[1]) so auch Kratylos II, 611. [2]) Timäus VI, 155.
[3]) Epinomis VIII, 130 ff. [4]) Staat V, 651 ff.
[5]) s. auch Timäus VI, 155.
[6]) ebd. VI, 159, 194; Gesetze VII, 343 ff.

eine charakteristische Tendenz der platonischen Spätzeit: die Betrachtung alles Materiellen als untrennbar von einem ihm innewohnenden Geistigen, das als Weltbewußtsein, als allgegenwärtige Weltseele, dem Weltganzen zugrunde liegt, und als Prinzip des Lebens und der Bewegung in den Individuen zutage tritt, — seien sie nun Menschenleiber oder Sterne. Die Epinomis führt dies des näheren dahin aus, daß die Seelen der Sterne eigentlich Sterngötter seien, die, weil ihr Dienst aus Syrien und Ägypten stammt, nicht einmal sämtlich griechische Eigennamen haben, und daß es daher drei Klassen von Göttern gebe: die olympischen, die Sterngötter, und die Dämonen, die teils ätherische, teils solche der Luft und des Wassers seien.[1])

Die Theorie vom lenkenden Einflusse der Ananke und und ihrer Töchter (der Parzen) auf die Himmelswelt, in Verbindung mit jener von der Parallelität des Geschehens im Makro- und Mikrokosmos, führt zur Annahme, daß die Schicksale der Welt, im Ganzen und in allen Einzelnheiten (z. B.: Witterung, Fruchtbarkeit ...), ebenso aber auch die der Erdbewohner, innig mit der Stellung und dem Laufe der Gestirne zusammenhängen, und ganz besonders mit jenen der Planeten; deren Stand bei der Geburt eines Menschen muß daher für dessen Leben von hoher Wichtigkeit sein.[2])

Es ist sehr merkwürdig und beachtenswert, daß Platon an mehreren Stellen seiner späteren (wachsenden Einfluß Pythagoräischer Lehren verratenden) Werke ganz abweichende, und höchst abgeklärte Ansichten äußert: die Sterne erweisen sich nicht selten, ebenso wie die Sonne, als der Erde an Größe weitaus überlegen[3]), ihre wahren Bewegungen sind völlig andere als die scheinbaren[4]), und letztere täuschen auch Geschwindigkeiten vor, die das tatsächliche Verhältnis in sein gerades Gegenteil verkehren[5]); nur dem Augenscheine nach ist der Lauf der Sonne, des Mondes, und der fünf Planeten vielfältig, verwirrt, und wechselnd, in Wahrheit aber bewegen sich die Weltkörper in einfachen, gleichbleibenden, genau bestimmten Kreisbahnen[6]), und es ist die Aufgabe der Forschung, für diese

[1]) Epinomis VIII, 130 ff., 137.
[2]) Gastmahl IV, 289 ff.; Staat V, 558 ff.
[3]) Epinomis, a. a. O. [4]) Staat V, 538 ff.
[5]) Gesetze VII, 249. [6]) Gesetze, a. a. O.

ein System zu finden, aus dem sich der Anschein des Beobachteten in ausreichender Weise erklären läßt.

7. Physikalisches.

Alle Bewegungen des Einzelnen sind in letzter Linie auf die zweckvoll bestimmte Bewegung des Kosmos zurückzuführen. Mit dem Weltganzen ist die Bewegung von Anfang an verknüpft, sie ist unerschaffen und unvergänglich[1]); im Gebiete der Einzeldinge beruhen alle Erscheinungen auf Bewegung, und außer ihr gibt es keinen anderen Erklärungsgrund.[2]) Daß eine Bewegung sich ohne Anstoß selbst fortwährend weiter erhält, scheint nicht möglich[3]); daß sie sich gar aus Eigenem noch steigern soll, „so wie die Hitze bei einmal begonnenem Brande", ist wenig wahrscheinlich.[4])

Es gibt zehn Arten der Bewegung: 1. die kreisförmige an unveränderlichem Orte, in und um sich selbst; 2. die unter stäter Ortsveränderung, sei es in einer geschlossenen Bahn umlaufend, oder strömend; 3.—8. die nach rechts und links, oben und unten, vorwärts und rückwärts; 9. die von einem zweiten Körper verursachte, unter Umständen auch einem Dritten mitzuteilende; 10. die dem eigenen Wesen entspringende, und unter Umständen ebenfalls weiter übertragbare.[5]) Die Vollkommenste der Bewegungen ist die Kreisbewegung, und auch die Wunderbarste: beschreiben sie z. B. mehrere Körper um einen gemeinsamen Mittelpunkt, so können sie Bahnen verschiedenster Länge in genau der nämlichen Zeit zurücklegen[6]), beschreibt sie aber ein Körper als Kreisel, so bedingt sie einen fortdauernden Umlauf, während er gleichzeitig in senkrechter Stellung feststeht[7]), — worin die Naturen des Kreisförmigen und Geraden in ihrer Vereinigung zu Tage treten.

Wirkt die nämliche Kraft auf verschiedene Dinge, z. B. sie vom Erdboden emporhebend, so folgen sie ihr in sehr ungleicher Weise, und da nennt man das schwerer Folgende schwer und nach unten strebend, das leichter Folgende leicht und nach oben strebend. Erdartiges z. B. kann nur unter

---

[1]) Phädros IV, 117.
[2]) Theätet III, 121.
[3]) Staatsmann III, 642.
[4]) Charmides I, 319.
[5]) Timäus VI, 161; Gesetze VII, 535 ff.
[6]) Gesetze VII, 336.
[7]) Staat V, 418.

Aufwand einer bedeutenden Kraft, also gewaltsam, in die Luft erhoben werden, offenbar weil seine Natur es zum Verwandten und zu dessen Stelle, als zu seinem natürlichen Orte, hinzieht[1]); denn Ähnliches bleibt stets Ähnlichem seiner Eigenart gemäß verwandt, — so lehrt schon Homer in der Odyssee Ges. XVII, V. 218 —, zieht es an und wird von ihm angezogen, und strebt nach jenem Orte hin, der seinem wesentlichen Elemente im Weltganzen zugeordnet ist.[2]) Das leicht Bewegliche bewegt auch leicht sich selbst und das Umgebende, verhält sich also aktiv; das schwer Bewegliche ruht und beeinflußt seine Umgebung nicht, bleibt demnach passiv.[3]) — Ob Platon im „Streben zur Erde" eine Schwere im heutigen Sinne gesehen und ihren Sitz in den Mittelpunkt der Erde verlegt hat, bleibt ungewiß; allerdings gibt er an, die unterirdischen Wässer könnten von entgegengesetzter Seite her nur bis zum Erdzentrum vordringen, aber nicht darüber hinaus, weil die weitere Bewegung eine wieder zur Oberfläche aufsteigende wäre.[4])

Die Kenntnis der Wirkungen von Bewegtem und Unbewegtem, leicht und schwer Bewegtem, Leichtem und Schwerem, u. s. f., sowie die Lehre von den Bedingungen des Gleichgewichtes, ist die Statik[5]); wo Gleichgewicht besteht ist kein Streben nach Bewegung mehr vorhanden[6]), wie dies z. B. die Schalen der einspielenden Wage zeigen.[7])

Im Weltall herrscht unaufhörliche, von Anfang an mit ihm verbundene Bewegung; da nun die Kugelgestalt des Kosmos alle seine Teile zusammenhält und keinem ein Entweichen gestattet, da ferner die Partikelchen der Luft und des Feuers, als der feinsten Elemente, die der Gröberen zu durchsetzen vermögen, und die Natur sie in die Lücken der letzteren zusammenzudrängen strebt, so ist ein Vakuum offenbar ganz undenkbar.[8]) Aus der Unmöglichkeit des Vakuums erklärt sich das Einströmen von Flüssigkeiten in die (in erwärmtem Zustande aufgesetzten) Schröpfköpfe der Ärzte, und ebenso beruht auf ihr, und nicht auf einer „Anziehungskraft", das

[1]) Timäus VI, 186 ff.

[2]) Protagoras I, 468; Lysis I, 248; Gastmahl IV, 298; Timäus VI, 164, 173, 186.

[3]) Timäus VI, 186 ff. [4]) Phädon IV, 534 ff.

[5]) Charmides I, 315. [6]) Timäus VI, 179.

[7]) Staat V, 564. [8]) Timäus VI, 179, 182, 205.

Verwunderung-erregende Verhalten des Bernsteins und des herakleischen Steines[1]); dieser, den Euripides auch den magnetischen nennt, hält nicht nur selbst eiserne Ringe fest, sondern erweckt noch dazu in diesen eine Kraft andere festzuhalten, so daß schließlich zuweilen Ringe oder Eisenstückchen in Gestalt einer ganzen langen Kette aneinander hängen.[2]) — Auch das Herabfahren des Blitzstrahles erklärt Platon aus der Unmöglichkeit eines Vakuums, und setzt es in dieser Hinsicht mit der Wirkung des Bernsteins in Parallele[3]), doch ahnt er (entgegen den Behauptungen Schweigger's) im übrigen natürlich nicht, daß beiden Erscheinungen, ebenso wie dem Glanze des Nordlichtes[4]) und dem „Erstarrung-verursachenden" Schlage des Zitterrochens[5]), die nämliche Ursache zugrunde liegt.

Auch die Luft kann in regelmäßige Bewegung gesetzt werden, z. B. durch Stimmgabeln[6]), musikalische Instrumente, und Schwingungen von Saiten; auf der Analogie der hierbei und bei den Bewegungen der Gestirne herrschenden harmonischen und Zahlen-Verhältnisse beruht die Verwandtschaft der Musik und der Astronomie.[7]) Rasche Stöße der Luft erzeugen hohe, langsame tiefe Töne[8]); sie pflanzen sich geraden Weges fort, und beim Aufprallen auf glatte und harte Stellen werden sie nach ihrem Ausgangsorte zurückgeworfen, wodurch der Widerhall entsteht.[9]) Durch das Ohr dringt der Schall zunächst zum Gehirn, das (wie schon Alkmäon aus Kroton zu Beginn des 5. Jahrhundertes lehrte) der Sitz der Sinneswahrnehmungen, der Erinnerung und des Wissens ist[10]), und weiterhin (vermöge des Blutes) auch zu Herz und Leber: daher erregt er im Gehirn Gedanken, im Herz Leidenschaften, und in der Leber Begierden.[11])

Wie das Hörvermögen an das Ohr, so ist das Sehvermögen an das Auge gebunden[12]), und wie jede Sinneswahrnehmung, so entsteht auch das Sehen durch Wechselwirkung des Wahr-

---

[1]) Timäus VI, 207. [2]) Ion I, 21.
[3]) Timäus, a. a. O. [4]) Staat V, 654.
[5]) Menon II, 146. [6]) Theätet III, 153.
[7]) Staat V, 540; Timäus VI, 449; Gesetze VII, 482; auch sonst sehr oft.
[8]) Timäus VI, 191. [9]) Phädros IV, 129.
[10]) Phädon IV, 516. [11]) Timäus VI, 194 ff.
[12]) Laches I, 374.

nehmenden und des Wahrgenommenen, also des Aktiven und Passiven[1]): Das in uns befindliche feurige Element strömt als Licht, in Form eines Sehstrahles, durch das Auge aus, desgleichen entsenden aber auch die Objekte Ströme ihrer feinsten Teilchen; nun wird (wie schon Empedokles erwähnt) Gleiches von Gleichem erkannt, sind also diese Teilchen jenen des Auges angemessen und anverwandt, so können sie im Auge eine Empfindung erregen, und es entsteht dann da, wo beide Arten Partikelchen zusammentreffen, also zwischen Auge und Gegenstand, das Bild, das wir wahrnehmen.[2]) Das sehende Organ und das gesehene Licht, ohne das Subjekt und Objekt nicht aufeinander wirken könnten, sind wesensverwandt, und mit Recht bezeichnet man daher das Auge als das sonnenähnlichste unter den Werkzeugen der Sinne.[3])

Sind die von den Gegenständen ausgehenden Teilchen genau ebenso groß wie jene des Sehstrahles, so erscheinen die Objekte durchsichtig, sind sie größer, so bewirken sie Erweiterung und Weiße des Bildes, sind sie kleiner, so bedingen sie Verengerung und Schwärze; durch abgestufte Vermischung dieses Hellen und Dunklen entstehen alle übrigen Farben.[4]) Die Farbe, für deren Auftreten natürlich das Vorhandensein des Lichtes Bedingung ist[5]), existiert also nicht für sich selbst; sie ist kein Seiendes sondern ein Werdendes, und entsteht erst durch das Aufeinanderwirken von Objekt und Subjekt. Daher erscheint sie keineswegs allen Wahrnehmenden gleich, ja nicht einmal stets der nämlichen Person, denn auch der Zustand des Beobachtenden wechselt[6]); zudem gibt es Schwach- und Kurzsichtige.[7])

Die Pupille des Auges wirkt wie ein Spiegel.[8]) An glatten und glänzenden Oberflächen vereint und mischt sich nämlich das Licht des Sehstrahles mit dem der Gegenstände, und es entstehen so die Spiegelbilder, die bloße Erscheinung sind und sich willkürlich hervorbringen lassen[9]); in ebenen Spiegeln sieht man das Rechte als Linkes und umgekehrt, weil sich

[1]) Theätet III, 121; Staat V, 511.
[2]) Timäus VI, 164; Phädros IV, 124; Menon II, 134; Timäus VI, 191.
[3]) Staat V, 511, 512. [4]) Timäus VI, 191 ff.
[5]) Staat V, 511. [6]) Theätet III, 117.
[7]) Staat V, 625. [8]) Alkibiades I, 201.
[9]) Sophist III, 548; Staat V, 514, 626; Timäus VI, 165.

die entgegengesetzten Teilchen der Strahlen berühren, krumme Spiegel zeigen noch viel merkwürdigere Bilder.[1])

Die Irrtümer, die man beim Sehen von Objekten in der Nähe und aus der Ferne begeht, die Täuschungen, durch die z. B. ein gerader Stab beim Einsenken in Wasser gebrochen erscheint, die Veränderung und Verschiebung der Bilder im Spiegel und der Schatten an der Wand, u. s. f., sind sämtlich wichtige Hinweise auf den Unterschied zwischen den Dingen und ihrer Erscheinung, und verdienen die größte Beachtung.[2]) Wir erkennen eben die Dinge nicht so, wie sie sind, sondern so, wie sie uns erscheinen. Über das, was sie sind, dürfen wir wohl nur das Eine aussprechen, daß allein Das ist, was irgendwie fähig ist auf Anderes zu wirken, und daß nichts anderes das Wesen des Seienden ausmacht, als eben diese Kraft oder dieses Vermögen der Wirksamkeit.[3])

8. Schlußbetrachtung.

Überblicken wir die Gesamtheit der dargelegten Ansichten und Gedanken, und suchen wir deren Wert in gerechter Weise zu würdigen, so ist zunächst nicht zu vergessen, daß sich das Interesse Platons verhältnismäßig spät rein naturphilosophischen Fragen zuwandte, ja daß vermutlich erst die Lehrtätigkeit in seiner Akademie, der die Angehörigen verschiedenster Schulen zuströmten, es völlig erweckte. Sein eigentliches philosophisches System stand damals längst fest, zum mindesten in allen Hauptteilen; mit den Naturwissenschaften aber hatte er sich nur wenig des Näheren beschäftigt, und die Kenntnisse seiner Zeit, nochmehr aber seine eigenen, waren unzureichend und lückenhaft. Es ist daher begreiflich, daß das empirische Wissen um die Natur ihm weniger als ein „Wissen" erschien denn als ein „Meinen", und zwar als Eines über das Wechselnde und Vergängliche, während er nach Erkenntnis des Beharrenden und Ewigen strebte: er suchte das waltende Gesetz, das den Erscheinungen zugrunde liegt, das „Sein", das im Werden zutage tritt, denn nur aus dem Sein war ihm das Geschehen begreiflich.

[1]) Timäus VI, 165. [2]) Sophist III, 548; Staat V, 635.
[3]) Sophist VII, 519 ff.

Das Sein ist aber etwas Metaphysisches. An dieses vermag sich nur das reine Denken heranzuwagen, das mit sicheren Schlüssen zu sicheren Ergebnissen fortschreitet; die wandelbare Welt des Geschehens hingegen wird uns durch sinnliche Anschauung gegeben, und diese kann, da sie nur die Erscheinung überliefert und zudem den mannigfaltigsten Täuschungen und Irrtümern unterworfen ist, nicht als gleichwertiges Erkenntnismittel gelten. Dieser Anschauung Platons entspringt seine Überschätzung des reinen Denkens und sein Herabdrücken des Wertes der Anschauung, sowie der Bedeutung der Materie; auch verleitet sie ihn zur mythologischen, ja mystischen Darstellung gewisser Naturlehren, und zwar bis in die kleinsten Einzelnheiten hinein. Spätere Schüler und Nachahmer sahen in der hierbei unvermeidlichen Unklarheit und Dunkelheit die Hauptsache, und die allegorische Geheimtuérei der Alchemisten entstammt nicht zum wenigsten gerade dieser Quelle; Platon selbst bezeichnet aber in aufrichtiger Weise solche Konstruktionen stets als das, was sie sind, und rechtfertigt sie damit, daß ein Nachweis des Behaupteten durch Versuche als eine Art Eingriff in das göttliche Walten erschiene, auch das menschliche Vermögen übersteige, und es stets übersteigen werde[1]), — eine deutliche Mahnung (auch für größte Geister!) zur Vorsicht im Aussprechen des „Ignorabimus".

So einseitig, wie man ihm vorgeworfen hat, lehnt übrigens Platon die empirische Forschung keineswegs ab; wiederholt und mit Nachdruck bezeichnet er vielmehr die „auf Zählen, Messen und Wägen" gegründete Erkenntnis als das Mittel zur Berichtigung der Sinnestäuschungen und zur Schaffung einer exakten Wissenschaft[2]), und ebenso bestimmt verweist er auf den Wert gründlicher und stets erneuter Untersuchungen, durch die das Wesen „vorgeblicher Wundererscheinungen" erklärlich und verständlich werden wird.[3])

Was die Einzelnheiten der physikalischen Lehren Platons betrifft, so sind sie, wie leicht ersichtlich, von sehr ungleichem Werte: Die Definition z. B., daß das Wesen des Seienden nichts anderes ist, als sein Vermögen zu wirken, stimmt mit

[1]) Timäus VI, 193.
[2]) Staat V, 635; Philebos IV, 732; Eutyphron V, 208.
[3]) Timäus VI, 207.

dem Leibnizschen Satze: „Wirklich ist allein das Wirkende", sowie mit den Anschauungen der modernsten Energetiker überein, und ist sicherlich von ungewöhnlichem Tiefsinne; auch die Zurückführung der Masse auf den Widerstand, den verschiedene Körper dem Einwirken der nämlichen Kraft leisten, sowie die Ablehnung von Anziehungskräften (den heutigen Fernkräften), sind Gedanken von hoher Bedeutung. Andere Lehren hingegen erweisen sich als völlig unzureichend, zum Teil sogar als rein willkürlich. Merkwürdigerweise haben aber gerade diese eine lange, mehr als zwei Jahrtausende fortwährende historische Wirksamkeit entfaltet; denn zweifellos ist Platon der Vater des erst 1643 durch Torricelli und um 1650 durch Guericke widerlegten Glaubens an den „Horror Vacui", den „Abscheu der Natur vor dem Leeren", und seine Theorie der verschieden gestalteten Korpuskeln, die als Feuerteilchen vermöge ihrer Schärfe alle sonstigen Stoffe zerschneiden, durch ihre wechselnde Größe und Form die Geschmäcke bedingen u. s. f., erbt sich ohne sehr wesentliche Veränderungen fort bis zur sogenannten Spitzen- und Häckchen-Theorie des Descartes (1596—1650) und Lémery, durch die z. B. letzterer noch im ersten Viertel des 18. Jahrhundertes die „fressende Kraft" und den „beißenden Geschmack" der Säuren erklärte. Das Übergewicht, das die Korpuskulartheorie allmählich gegenüber der atomistischen erlangte, dürfte ebenfalls nicht zum wenigsten darauf zurückzuführen sein, daß Platon diese ablehnte, ja die Atomistiker gar nicht nennt, wenigstens nicht direkt. Jedenfalls galt die Physik Platons der ganzen, schon bald nach seinem Tode einsetzenden Verfallperiode des echten griechischen Geistes, ferner der späteren hellenistischen Zeit, sowie auch der gesamten mittelalterlichen, als eine seiner allerwichtigsten Leistungen; höchste Bewunderung zollte man aber ihrer teleologischen Fassung im „Timäus", welcher Dialog auch durch seine theologischen Lehren von der göttlichen Weltschöpfung und Weltregierung eine unvergleichliche geschichtliche Bedeutung gewann. Im Orient erwies sich die Wirkung der platonischen Naturlehre ebenfalls als eine mächtige und andauernde; schon bald nach 800 wurde der Timäus ins Arabische übersetzt[1]), und spätere Araber schrieben daraufhin

[1]) De Boer „Geschichte der Philosophie im Islam" (Stuttg. 1901; S. 23, 27).

Platon die verschiedensten physikalischen Arbeiten und Abhandlungen zu und glaubten, er sei von Beruf ein großer Physiker gewesen, — nicht anders, wie die syrischen Theologen und Übersetzer des 4. bis 8. Jahrhundertes ihn für einen Mönch und Bibelausleger ansahen[1]), die Goldkocher und Goldmacher des 7. Jahrhundertes aber, so schon Stephanos von Alexandria, für einen Alchemisten.

Alchemistische Gedanken sind nun freilich, den bestimmtesten Versicherungen entgegen, bei Platon nicht zu finden, und es muß Wunder nehmen, daß man den Satz: „Und wüßten wir selbst alle Felsen in Gold zu verwandeln, so hätte dies doch keinen Wert“[2]), immer wieder in solchem Sinne hat deuten können; aber auf die Entstehung und Entwicklung der Alchemie, und damit auch der Chemie, haben seine Anschauungen tiefgehenden und maßgebenden Einfluß ausgeübt.

Grundlage der Theorie von der Umwandlung der Metalle (Transmutation) ist z. B. zweifellos die Auffassung des platonischen „Urwesens“ als einer einheitlichen „Urmaterie“, die das gemeinsame Substrat aller Elemente und somit auch aller aus ihnen zusammengesetzten Einzelstoffe darstellt; ist aber alles wandelbar, kann Jegliches in ein Anderes übergehen, läßt die Natur das Gold aus Silber, Kupfer oder Eisen, und diese wieder als Produkte eines stufenweisen Abfalles aus jenen „verwandten“ aber edleren Metallen entstehen, — warum sollte dann nicht auch der Mensch vermögen Kupfer oder Silber in Gold überzuführen, wenn es ihm nur erst gelänge, sie in den Zustand der gemeinschaftlichen Urmaterie, der „Materia prima“, zurückzuversetzen? In solchem Sinne war diese erst wahrhaft als Mutter und Schoß alles Werdens anzusehen, und es unterliegt kaum noch einem Zweifel, daß diesem „Mutterschoße“ auch der „Homunkulus“ entsprang, das durch chemische Umwandlungen künstlich gezeugte Menschlein, als dessen Verfertiger schon in den, gegen 250 n. Chr. redigierten „Homilien“ des sog. Clemens Romanus der aus der Apostelgeschichte bekannte Zauberer Simon Magus genannt wird.[3]) Dem Kreise dieser Anschauungen zugehörig ist auch die von der Entstehung der

[1]) ebd. S. 22. [2]) Euthydem II, 50.

[3]) s. Krüger „Geschichte der altchristlichen Literatur“ (Freiburg, 1895; S. 235), u. meine Mitteilung im Goethe-Jahrbuch (Bd. 24; S. 218).

einzelnen Stoffe durch verschiedene Vermischung der Elemente nach Art einer eigentlichen „Vereinigung“ oder „Vermählung“; sie erhielt sich bis in das späte Mittelalter und ist noch in den Versen des Faust lebendig:

> Da ward ein roter Leu, ein kühner Freier,
> Im lauen Bad der Lilie vermählt,
> Und beide dann mit offnem Flammenfeuer
> Aus einem Brautgemach ins andere gequält.[1])

Auf platonische Einflüsse zurückzuführen ist ferner die allgemeine Verbreitung der Meinung, daß die Metalle in besonderer Beziehung zu gewissen Planeten stünden. Platon selbst macht allerdings über diesen Punkt keine ins Einzelne gehenden Angaben, doch erwähnt er, daß aus den vier Elementen auch alle mit Sonne, Mond und Sterne verbundenen Körper hervorgingen[2]), und läßt die Mauern und Zinnen der Burg und des Tempels auf der sagenhaften Insel Atlantis in Absätzen aus verschiedenen buntfarbigen Steinen, Silber und Gold emporsteigen.[3]) Nun liegen der Beschreibung dieses Eldorados, — die nicht wenig dazu beigetragen hat, den Glauben an die Existenz eines an Gold und Schätzen jeglicher Art überreichen Landes im fernen Westen alle Zeit lebendig zu erhalten[4]) —, in mehr als einer Hinsicht ganz unverkennbar persische Vorbilder zugrunde; die Stufentempel der Perser und Babylonier erhoben sich aber, wie schon Herodots Schilderung von Ekbatana lehrt[5]), und wie neuere Forschungen bestätigen, zumeist in sieben Stockwerken, die mit Hilfe glasierter Ziegel oder metallener Belagplatten die dem Lichte der sieben Planeten zukommenden Farben wiedergaben, — die nämlichen, die ihnen auch im „Staat“ und in den „Gesetzen“ zugeschrieben werden. Zweifellos schöpfte daher Platon die Kenntnis jener Beziehungen (auf deren wichtige und merkwürdige Geschichte an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann) bewußt oder unbewußt aus orientalischen Quellen, auf die übrigens in der „Epinomis“ auch direkt hingewiesen

---

[1]) „Faust“, Teil I, V. 1042 ff.

[2]) Gesetze VII, 329. [3]) Kritias VI, 333.

[4]) Humboldt „Kritische Untersuchungen über die historische Entwicklung der geographischen Kenntnisse von der neuen Welt“ (Berlin 1852); s. die Stellen im Register, Bd. II, S. 207.

[5]) Herodot, lib. I., cap. 98.

wird. Einflüsse der nämlichen Art sind auch bezüglich mehrerer sonstiger belangreicher Lehren anzunehmen; solche betreffen u. a.: die Parallelität des Geschehens im Makro- und Mikrokosmos, der gemäß der Verlauf der irdischen Begebenheiten und menschlichen Schicksale durch den Gang und die Stellung der Planeten bestimmt wird und in allen Einzelnheiten mit den Bewegungen der Gestirne zusammenhängt, so daß z. B. selbst die Strömung des Blutes den Umlauf der Weltkörper nachbildet und in diesem Sinne als Kreislauf zu bezeichnen ist; die lenkende Gewalt der Sterngötter, namentlich der Planetengötter, denen die „Sirenen" und späterhin die leitenden „Schutzengel" der Gestirne entspringen; die Bedeutung des „großen" (sog. platonischen) Jahres, das mindestens zehntausend gewöhnliche Jahre umfassen, und dessen Ablauf die Sterne an ihren ursprünglichen Ort zurückführen, und damit auch die erneute Wiederkehr aller vergangenen Ereignisse einleiten soll; die Existenz einer dritten Klasse von Göttern, der Dämonen des Wassers, der Luft und des Äthers, aus denen die Elementargeister der Neuplatoniker hervorgehen, — welche Letzteren durch ihre phantastische und mystische Ausgestaltung und Übertreibung platonischer Anschauungen die wahren Väter der mystischen Weltbetrachtung und Dichtung im Occident und Orient wurden, und den Aberglauben der europäischen Völker, aber auch den der Syrier und Araber, für mehr als anderthalb Jahrtausende völlig in ihre Bahnen lenkten.

Fraglich bleibt orientalischer Einfluß hinsichtlich der Zahl und Wahl der vier Elemente. Originale Bestandteile des platonischen Systems sind hingegen: die Annahme der vier Formen Würfel, Ikosaeder, Oktaeder und Tetraeder als Gestalten der vier Elemente, die sozusagen stereochemische Deutung ihrer gegenseitigen Umwandlungen, und deren Erklärung durch eine Art chemischer Gleichungen: 1 Luft $\rightleftarrows$ 2 Feuer, 1 Wasser $\rightleftarrows$ $2^1/_2$ Luft, 1 Wasser $\rightleftarrows$ 2 Luft + 1 Feuer.

Daß Platon den Übergang des Eisens und Kupfers in Rost und Grünspan von einer Abtrennung auswitternder erdiger Teilchen, also von einem Verlust an Masse abhängig macht, hat gleichfalls die Meinungen zweier Jahrtausende auf das nachhaltigste beeinflußt, denn das Vorurteil, die „Metallkalke" entstünden durch Entweichen eines Bestandteiles, also unter Gewichtsverlust, bleibt trotz vereinzelter Hinweise auf die Tat-

sachen der Erfahrung[1]), herrschend bis zum Sturze der Phlogistontheorie durch Lavoisier.

Aus der Reihe sonstiger chemischer Einzelnheiten verdient Erwähnung: die Bemerkung über Anstellung von Gehaltsproben beim Schmelzen des Goldes (die leider nichts über die Art der Ausführung verrät), sowie die Charakteristik der Reinheit einer Substanz, als deren Kennzeichen völlige Gleichheit der einzelnen Teilchen untereinander und mit dem Ganzen angegeben wird.

Besondere Bedeutung in alchemistischer Hinsicht erlangten noch die Lehre von der Verwandtschaft des Ähnlichen, und die vom Kreislaufe der Elemente. Daß „Gleiches das Gleiche sucht", „Gleiches das Gleiche anzieht", „Gleiches sich mit Gleichem verbindet und das Ungleiche von sich stößt", ist ein Grunddogma schon der hellenistischen Chemiker, und dieses behält seine Geltung bis ins späte Mittelalter, ja bis in die Neuzeit hinein. Die unaufhörliche gegenseitige Umwandlung der Elemente aber und deren ununterbrochenes Strömen nach ihrem „natürlichen" Orte, „von oben nach unten und von unten nach oben", wurde symbolisiert im Reif oder „Ring des Platon" (annulus Platonis), mit dem man jedoch auch wieder die Kette magnetischer Ringe aus dem „Ion", und die im „Theätet"[2]) aus der Ilias[3]) angeführte goldene Kette des Zeus, die „Catena aurea Homeri", identifizierte; sie alle gelten als Sinnbild eines allgemeinen Zusammenhanges im endlosen Kreislaufe des Weltalls, einer, unberührt von allem Wechsel des Einzelnen, beharrenden, einheitlichen Verkettung des Ganzen, die unterbrochen und zerstört würde, wenn auch nur ein einziges kleines Glied fehlte. Diese Anschauung war namentlich von nachhaltigem Einflusse auf die Transmutationstheorie der alexandrinischen Chemiker, in deren, die Veredlung der Metalle begleitenden Formeln und „heiligen" Sprüchen der Kreislauf der Elemente und das Strömen „von unten nach oben und von oben nach unten" eine Hauptrolle spielt. Den Gipfel seiner

[1]) Ein frühzeitiger, wohl wegen der falschen Erklärung in platonischem Sinne wenig beachteter, findet sich bei Cardanus „De Subtilitate" (Lyon 1554, S. 212): der Versuch beweist, daß Blei beim „Brennen" um $^1/_{13}$ seines Gewichtes zunimmt (tatsächlich verhält sich auch rund Pb : PbO = 207 : 223).

[2]) Theätet III, 117. [3]) Ges. VII, V. 18 ff.

Bedeutung erlangte jedoch das „Superius et inferius Hermetis“ (das Oben und Unten des Hermes, das hermetische Oben und Unten) vermutlich erst, als (gegen 400 n. Chr.) die Destillation des Quecksilbers, des „Hermes oder Merkurs der Philosophen“ (nämlich der „Philosophi per ignem“, d. i. der Chemiker) entdeckt wurde; die ungeheuere Bedeutung dieses Fortschrittes für die Lehre von der Metallverwandlung hat man bisher entschieden nicht genügend gewürdigt, obwohl zweifellos auch sie den Anlaß gab, daß man das Quecksilber fortan dem beflügelten Merkur zuteilte an Stelle des Zinnes, während dieses nunmehr als „Metall des Zeus“ das „Elektron“ ersetzte, jene ehemals hochgeschätzte, und in den Listen der Vorzeit dem Juppiter zugesellte Gold-Silber-Legierung, die aber schon zu Beginn unserer Zeitrechnung fast gänzlich außer Gebrauch gekommen war. — Der Ring Platons und die goldene Kette Homers[1]) erbten sich übrigens durch alle Geschlechter der hellenistischen und mittelalterlichen Alchemisten bis zu den Rosenkreuzern des 18. Jahrhundertes fort; noch Goethe fand in der „Aurea catena Homeri“, einer aus rosenkreuzerischem Kreise herrührenden Schrift, „die Natur in schöner Verknüpfung dargestellt“, und auch Schiller sagt im Gedichte „Die Weltweisen“ von der Natur:

Sie sorgt, daß nie die Kette bricht
Und daß der Reif nicht springe.

Wie schon aus diesen letzten Anführungen ersichtlich ist, beherrschen platonische Gedanken in mehr als einer Hinsicht auch noch die Ausdrucksweise unserer Zeit. Wenn wir von der „Harmonie des Weltalls“ sprechen, vom „Kreislaufe der Elemente und des Lebens“, von „der Sinnen- und der Geistes-Welt“ (mundus sensibilis et intelligibilis), von der „Weltseele“, vom „Leibe als Kerker der unsterblichen Seele“, von „irdischer und himmlischer Liebe“, von „platonischer Liebe“, von der Liebe als „obherrschendem Weltprinzip“, von „Ideen“, von „den vier Kardinaltugenden“, vom „Schwanengesang“[2]), vom „atlantischen“ Ocean, von „der Zeit, da die Könige Philosophen oder die Philosophen Könige sein werden“; wenn wir aus Shakespeare zitieren „Des Dichter's Aug' in schönem

[1]) s. Kopp „Aurea catena Homeri“ (Braunschweig 1880), u. Maack „Die goldene Kette Homers“ (Lorch 1905).

[2]) Phädon IV, 501.

Wahnsinn rollend", aus Goethe „Wär' nicht das Auge sonnenhaft . . ."[1]), oder „Wem sie (die Schönheit) erscheint, wird aus sich selbst entrückt"[2]); wenn wir den Spruch anführen: „Es gibt viele Thyrsos-Träger, aber nur einen Bacchus", oder „Ein großer Freund ist mir Sokrates, ein größerer die Wahrheit"[3]) — so sind wir uns kaum mehr bewußt, daß es der Glanz platonischer Edelsteine oder doch platonischer Fassung ist, dessen wir uns erfreuen.

Das Fortleben der naturwissenschaftlichen Ansichten und Meinungen Platons, auch der unzureichenden und unrichtigen, ist auf das engste an das der unvergänglichen Gesamtlehren des Meisters geknüpft, wie es in den angeführten, die Jahrtausende überdauernden Gedanken und Wortprägungen zutage tritt, — ebenso sehr aber auch an die mächtige Nachwirkung seiner gewaltigen Persönlichkeit. Gewaltig ist sie durch die Vereinigung höchster Geistesgröße und erhabensten Charakters, überwältigend durch die Vielseitigkeit ihrer Leistungen. Platon zeigt sich nicht minder groß und bahnbrechend als künstlerischer Schriftsteller und Stylist, wie als Forscher und Denker, mag man die Philosophie (Erkenntnislehre, Metaphysik, Ästhetik, Ethik) in Betracht ziehen, die Theologie, Psychologie, oder die Mathematik; er ist aber auch Staatsmann und Sozialpolitiker, und als solcher ein von den weitschauendsten Plänen erfüllter Reformator des öffentlichen Lebens, der gesellschaftlichen und wirtschaftlichen Zustände; er strebt als Pädagoge, mit Hilfe der Wissenschaft, der Kunst, und des persönlichen Beispieles, das heranwachsende Geschlecht zu freien und der Freiheit würdigen Bürgern zu erziehen, und so seinem Volke, ja der Menschheit, eine Bahn fortschreitender Vervollkommnung zu erschließen; er stiftet im Hain des athenischen Lokalgottes Akademos 387 v. Chr. die „Akademie", die bis zu ihrer Aufhebung durch den Kaiser Justinian (529 n. Chr.), also durch nahezu ein Jahrtausend, die Pflegestätte des von ihm organisierten rein-wissenschaftlichen Unterrichtes blieb, und den Körperschaften gleicher Art noch heute ihren Namen leiht; unaufhörlich selbst lernend und strebend lehrt und wirkt er

[1]) s. meine Mittheilung im Goethe-Jahrbuch, Bd. 15, S. 267.
[2]) ebd., Bd. 24, S. 220.
[3]) Phädon IV, 509.

bis die Kraft versagt, und, unabgeschreckt durch bittere Erfahrungen und schwere Enttäuschungen, bleibt er bis zum letzten Augenblicke der unermüdlich-tätige Vorkämpfer seiner Lehre des Idealismus, im Sinne des edlen Wortes „Gedenke zu leben".

So steht Platon vor uns als die reinst-erschlossene Blüte echten Griechentumes und national-hellenischer Geistes-Entfaltung; „er ist der priesterliche Weise, der mit mahnender Hand dem unsterblichem Geiste aufwärts den Weg weisen will, von dieser Erde hinan zum ewigen Lichte"; „in ihm sehen wir vorbildlich für alle Zeiten das Kultur-Ideal der Menschheit verkörpert: sich ihr Leben und ihre Wissenschaft zu gestalten."[1])

Der Einfluß Platons auf seinen Schüler Aristoteles, weiterhin auf Karneades, „den Hume des Altertumes", (213 bis 129 v. Chr.), auf Plotinos (204—269 n. Chr.), und Augustinus (354—430 n. Chr.), und durch diese, namentlich durch Aristoteles und Plotinos, auf die Denkweise der ganzen Folgezeit, auf die Entstehung und Ausgestaltung der christlichen Glaubenssätze, und auf die gesamte Entwicklung des europäischen Geistes-Lebens, ist ein so tiefgreifender und umfassender, daß er von dem keines anderen Philosophen auch nur annähernd erreicht wird. Wenn trotz dessen auch seine Lehre nicht stets in voller Reinheit bewahrt blieb, wenn sie schon von manchen unmittelbaren Nachfolgern des Meisters mißverstanden, von späteren aber nicht selten geradezu entstellt und verzerrt wurde, so ist dies das Schicksal, dem fast ausnahmslos gerade die größten und tiefsten Schöpfungen bahnbrechender Geister anheimfallen. Welchen Dank solche Lehrer neuer Weisheit seitens der großen Menge zu erwarten haben, darüber hat sich Platon selbst, frei von jeder Illusion, in jenem berühmten „Mythus von der Höhle" ausgesprochen, der, in Form eines der erhabensten Gleichnisse der Weltliteratur, das Verhältnis zwischen Sein und Erscheinung der Dinge klar legt.[2]) Er lautet in Rückert's fast wörtlicher, kongenialer Übersetzung[3]):

---

[1]) Worte Windelband's u. Rohde's.

[2]) Staat V, 518.

[3]) „Gesammelte poëtische Werke" (Frankfurt 1868; Bd. 8, S. 495).

„In einer Höhle, hochgewölbt und tiefgegraben,
Sind träge Wohner, die dort feste Sitze haben.
Wie angefesselt sind sie an dem Sitz von Stein,
Und sitzen auswärts nicht gewendet, sondern ein.
In ihrem Rücken ist von oben eine Kluft
Gesprengt, durch welche dringt des Himmels Licht und Luft.
Vor ihrem Angesicht der Höhle finstre Wand
Dient ihrem Augenmerk zum einz'gen Gegenstand.
Sie halten zugewandt den Rücken jenem Licht,
Und nur auf diese Wand gewendet ihr Gesicht.
Was werden sie da sehn? die Schatten, die entstehn,
Der Dinge, die vorbei in ihrem Rücken gehn;
Die Schatten, welche wirft der Sonne Glanz vom Rücken,
Um auch mit einem Bild das dunkle Haus zu schmücken.
Die Leute drinnen sehn die Dinge nicht und halten
Das Schattenbild davon für wirkliche Gestalten.
Sie freuen mäßig sich am bunten Schattenspiel,
Und wissen doch davon den Grund nicht, noch das Ziel.

Nun aber ist ein Geist zu Einem hergekommen,
Der hat die Fesseln ihm, die Trägheit abgenommen.
Geblieben sind geschnürt die Andern unberührt,
Ihn aber hat der Geist befreiet und entführt.
Sein Angesicht zum Licht wandt' er mit schneller Wendung,
Da traf sein Angesicht vom Licht die erste Blendung.
Doch aufwärts zog er ihn die hehre schwere Kluft,
Und ihm entgegen kam zur Stärkung Himmelsluft.
Und als er draußen war, erstaunt' er nicht geringe,
Daß er nun offenbar statt Schatten sah die Dinge.
Sein Auge war noch schwach für die Gewalt des Schönen,
Er mußte nach und nach sich an den Glanz gewöhnen.
Er sah der Sonne Bild zuerst im Spiegelteich;
Sie war noch nicht sie selbst, doch schon sich selber gleich.
Dann aber konnt' er ihr ins Auge blicken frei,
Beseligt, daß ihr Blick in seinem Auge sei.

Nun aber durch's Geschick ist er zurückgekommen
Zur Höhl, und hat den Sitz dort wieder eingenommen.
Dort sitzen noch, die sich am Schattenbild erbaun,
Denselben wollt' er nun, was er geschaut, vertraun.
Viel Mühe gab er sich, in Bildern zu erklären,
Daß dies die Bilder nur, und nicht die Dinge wären.
Doch sie verstanden's nicht, und glaubten's nicht, und lachten,
Und fuhren ruhig fort, die Schatten zu betrachten."

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Basel.

Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Itadibrombrenzweinsäure;

von

Fr. Fichter und **Markus Guggenheim.**

In einer Reihe von Abhandlungen wurde vor Jahresfrist über die Einwirkung von Aminen und Hydrazinen auf die Bromadditionsprodukte ungesättigter Säuren berichtet.[1]) Im Anschluß daran möchten wir die Reaktion zwischen Itadibrombrenzweinsäure und den aromatischen Hydrazinen schildern.

Erhitzt man ein Molekül Itadibrombrenzweinsäure in wäßriger Lösung mit vier Molekülen Phenylhydrazin, so tritt eine energische Reaktion unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung ein, und es scheidet sich ein rötlich gefärbter Kristallbrei ab; der in reichlicher Menge entstehende, leicht zu reinigende Körper erwies sich als das zuerst von Perkin und Sprankling[2]) beschriebene Phenylhydrazid des β-Aldehydopropionsäurephenylhydrazons. Wir werden den Körper im folgenden als Phenylhydrazonhydrazid der Butanalsäure bezeichnen, um die nicht ganz glücklich gewählte frühere Benennung durch eine rationellere und kürzere zu ersetzen.

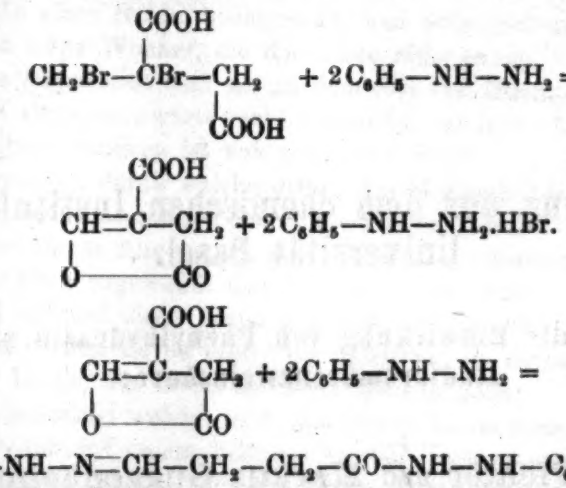
Man darf wohl annehmen, daß das Phenylhydrazin in erster Linie auf die Itadibrombrenzweinsäure wie eine beliebige Base einwirkt, unter Bildung von Aconsäure, die ja ihrerseits, wie Reitter und Bender[3]) gezeigt haben, mit Phenylhydrazin zum genannten Phenylhydrazonhydrazid der Butanalsäure zusammentritt:

---

[1]) Dies. Journ. (2) 74, 297 (1906).

[2]) Journ. Chem. Soc. 75, 11 (1899).

[3]) Ann. Chem. 339, 373 (1905).



$$C_6H_5-NH-N=CH-CH_2-CH_2-CO-NH-NH-C_6H_5 + H_2O.$$

Die Darstellung des in neuerer Zeit durch synthetische Arbeiten von Ellinger[1]) wichtig gewordenen Butanalsäurephenylhydrazonhydrazids ist durch unsere Beobachtung sehr vereinfacht, indem es von der leicht zugänglichen Itadibrombrenzweinsäure aus in beliebigen Mengen und in ganz kurzer Zeit zu gewinnen ist. Auf dem geschilderten Wege gelang es auch, die entsprechenden Derivate mit p-Tolylhydrazin und mit p-Bromphenylhydrazin darzustellen, welchen die Formeln

$$CH_3-C_6H_4-NH-N=CH-CH_2-CH_2-CO-NH-NH-C_6H_4-CH_3$$

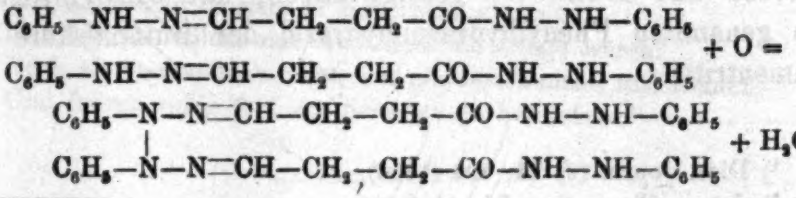
und

$$C_6H_4Br-NH-N=CH-CH_2-CH_2-CO-NH-NH-C_6H_4Br$$

zukommen. Ihre Bearbeitung hat Hr. Ludwig Brasch durchgeführt; seine experimentellen Angaben sind unten mit den unsrigen vereinigt.

Wir haben an dem Butanalsäurephenylhydrazonhydrazid einige neue Beobachtungen gemacht, welche geeignet sind, ein vollständigeres Bild von dem Verhalten derartiger Körper zu gewinnen.

Das Butanalsäurephenylhydrazonhydrazid läßt sich in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd oxydieren, unter Bildung eines Dihydrotetrazons:

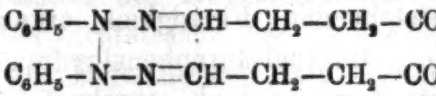


[1]) Ber. **37**, 1801 (1904).

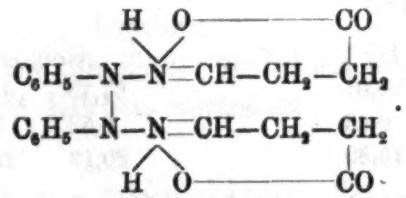
das als Diphenyldihydrotetrazon des Butanalsäurephenylhydrazids zu bezeichnen ist. Seine nahen Beziehungen zum Ausgangsmaterial geben sich darin zu erkennen, daß es beim Erhitzen mit Phenylhydrazin wieder in das Butanalsäurephenylhydrazonhydrazid umgewandelt wird. Als Dihydrotetrazon zeigt es die von v. Pechmann[1]) beim Hydrotetrazon aus Benzylidenphenylhydrazon beobachtete Blaufärbung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Es ist uns wahrscheinlich, daß das in ganz analoger Weise dargestellte Oxydationsprodukt des Phenylhydrazonhydrazids der Lävulinsäure, welches Volhard[2]) als Lävulinsäurephenylhydrazonazobenzol auffaßte, ebenfalls ein Dihydrotetrazon ist. Die analytischen Ergebnisse lassen sich sehr wohl mit der neuen Formel vereinigen, und die Möglichkeit der Umwandlung in Methylindolessigsäure nach der E. Fischerschen Reaktion ist kein Grund gegen die Annahme der Dihydrotetrazonformel.

Das Diphenyldihydrotetrazon des Butanalsäurephenylhydrazids läßt sich mit warmer Salzsäure zu der entsprechenden Carbonsäure, dem Diphenyldihydrotetrazon der Butanalsäure



verseifen. Der Körper äußert in freiem Zustand überhaupt keine sauren Eigenschaften, so daß man in Anlehnung an die von Auger[3]) gegebene Formulierung des Phenylhydrazons der Butanalsäure eine Bindung nach Art eines inneren Salzes annehmen darf:



In der Tat reagiert die „Säure" nicht mit einer wäßrigen Suspension von Baryumcarbonat, läßt sich aber durch Erwärmen mit Baryumhydroxyd in ein leicht lösliches, schlecht charakterisiertes Bariumsalz überführen.

[1]) Ber. 26, 1045 (1893).
[2]) Ann. Chem. 267, 108 (1892).
[3]) Ann. chim. phys. (6) 22, 343 (1891).

Eine eigentümliche Umwandlung erleidet das Diphenyldihydrotetrazon des Butanalsäurephenylhydrazids beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge; es entsteht ein schön rotgefärbtes, aus Alkohol in Nadeln kristallisiertes Produkt, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Experimentelles.

Butanalsäurephenylhydrazonhydrazid.

Zu einer Lösung von 145 g Itadibrombrenzweinsäure in einem Liter Wasser gibt man 220 g Phenylhydrazin und erwärmt auf dem Wasserbad. Unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung löst sich das Phenylhydrazin allmählig auf. Ist dies geschehen, so verdünnt man durch Zusatz von noch 1 Liter Wasser und erwärmt weiter. Die Lösung trübt sich unter Abscheidung des kristallinischen Produktes, und das Ende der Reaktion wird an der völligen Entfärbung der zuerst gelbbraun erscheinenden überstehenden Flüssigkeit erkannt. Das in Nadeln abgeschiedene Butanalsäurephenylhydrazonhydrazid ist gelb bis rot gefärbt; man saugt ab, trocknet, und behandelt dann mit Äther oder mit Benzol, wodurch ohne nennenswerten Verlust an Hauptprodukt die färbenden Verunreinigungen entfernt werden. Das Butanalsäurephenylhydrazonhydrazid wird aus Methylalkohol kristallisiert und bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 184°—185°.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}ON_4$:	Gefunden:	
C	68,01	67,75	67,55 %
H	6,43	6,52	6,53 „
N	19,89	20,19	20,15 „.

Diphenyldihydrotetrazon des Butanalsäurephenylhydrazids.

20 g Butanalsäurephenylhydrazonhydrazid werden mit 40 g rotem Quecksilberoxyd in 100 ccm Alkohol ungefähr 2 Stunden lang im Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt und dann heiß abfiltriert. Nach etwa 12 stündigem Stehen findet man am Boden des Gefäßes eine zusammenhängende Kruste, bestehend

aus großen rhomboederartigen, gelbbraun bis rotbraun gefärbten Kristallen des Dihydrotetrazons. Die Ausbeute läßt sich durch weiteres Einengen der Mutterlauge bis auf 80% bringen. Das Diphenyldihydrotetrazon des Butanalsäurephenylhydrazids ist leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, etwas weniger leicht in Alkohol; zum Umkristallisieren benützt man am besten Methylalkohol. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 122°. Die durchsichtigen großen, dunkel gefärbten Kristalle geben beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Diphenyldihydrotetrazon zunächst mit brauner Farbe, die nach einiger Zeit in Blau und zuletzt in ein schmutziges Violett umschlägt.

	Berechnet für $C_{32}H_{34}O_2N_8$:	Gefunden:	
C	68,26	67,80	68,00 %
H	6,09	6,21	6,16 „
H	19,96	20,24	20,08 „.

Molekulargewicht berechnet: 562,58
Gefunden ebullioskopisch in Benzol: 544.

Die Oxydation des Butanalsäurephenylhydrazonhydrazids zum Diphenyldihydrotetrazon des Butanalsäurephenylhydrazids gelingt auch mit Luftsauerstoff, am besten, indem man Luft durch die am Rückflußkühler erwärmte alkoholische Lösung des Phenylhydrazonhydrazids durchsaugt. Die Ausbeuten sind aber viel besser bei Anwendung von Quecksilberoxyd als Oxydationsmittel.

Das Diphenyldihydrotetrazon des Butanalsäurephenylhydrazids ist gegen Oxydationsmittel beständig, aber unter dem Einfluß von alkoholischer Kalilauge wird es unter Bildung eines schön roten Körpers verändert.

Reduktion des Diphenyldihydrotetrazons des Butanalsäurephenylhydrazids.

1 g Diphenyldihydrotetrazon wird mit etwa 5 ccm Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt. Die anfangs dunkle Lösung hellt sich auf, und erstarrt dann beim Abkühlen zu einem Kristallbrei, der nach Entfernung des anhaftenden Phenylhydrazins mit Hilfe von verdünnter Essigsäure schließlich aus Methylalkohol kristallisiert wird. Man erhält die

weißen Nadeln des Butanalsäurephenylhydrazonhydrazids vom Schmelzp. 184°—185°.

Diphenyldihydrotetrazon der Butanalsäure.

10 g fein gepulvertes Diphenyldihydrotetrazon des Butanalsäurephenylhydrazids werden in der Kälte mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen. Es tritt vorübergehend Lösung ein, aber bald scheidet sich ein Kristallbrei ab, bestehend aus Phenylhydrazinchlorhydrat und dem Diphenyldihydrotetrazon der Butanalsäure. Man löst die Kristallmasse in Wasser und extrahiert mit Essigester, und erhält so das neue Produkt, das aus Alkohol in Form feiner glänzender farbloser Blättchen kristallisiert wird. Das Diphenyldihydrotetrazon der Butanalsäure ist in Äther schwer löslich, leichter löslich in Alkohol, Wasser und Benzol; es schmilzt bei 160°.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_4$:	Gefunden:
C	62,77	63,28 %
H	5,80	5,82 „
N	14,69	15,04 „.

Melekulargewicht berechnet: 382,33.
Gefunden ebullioskopisch in Benzol: 392.

Das Diphenyldihydrotetrazon der Butanalsäure zeigt nicht die Eigenschaften einer Säure. Kocht man es aber mit wäßriger Baryumhydroxydlösung, so erhält man nach Entfernung des überschüssigen Baryumhydroxyds beim Eindunsten im Vakuum das Baryumsalz schließlich als gelblich-weißes, sehr leicht lösliches, aber nicht zerfließliches Kristallpulver.

p-Bromphenylhydrazon des Butanalsäure-p-bromphenylhydrazids.

7,1 g Itadibrombrenzweinsäure in wäßriger Lösung wurden auf dem Wasserbad mit 19,7 g p-Bromphenylhydrazin erwärmt. Die Reaktion verläuft in ganz ähnlicher Weise, wie beim Arbeiten mit Phenylhydrazin, und das Produkt kristallisiert aus Alkohol in sehr feinen weißen verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 206°.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}ON_4Br_2$:	Gefunden:	
Br	36,33	36,61	36,53 %.

p-Tolylhydrazon des Butanalsäure-p-tolylhydrazids.

19,5 g Itadibrombrenzweinsäure in wäßriger Lösung wurden mit 33 g p-Tolylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Ablauf der anfangs stürmischen Gasentwicklung wurde verdünnt und noch etwa zwei Stunden lang erwärmt. Das reichlich abgeschiedene, rot gefärbte Rohprodukt wurde durch Waschen mit Benzol entfärbt und aus Alkohol kristallisiert; so entstanden feine, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 217°.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}ON_4$:	Gefunden:
C	69,60	69,81 %
H	7,14	7,01 „
N	18,10	18,62 „.

Di-p-tolyldihydrotetrazon des Butanalsäure-p-tolylhydrazids.

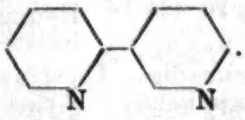
Die Oxydation des Butanalsäure-p-tolylhydrazonhydrazids wurde in alkoholischer Lösung mit Hilfe eines durchgesaugten Luftstromes vollzogen. Das Dihydrotetrazon kristallisiert beim Abkühlen der gelb gewordenen Lösung in gelben Nadeln, die nach dem Umkristallisieren den Schmelzp. 153° aufweisen.

	Berechnet für $C_{36}H_{42}O_2N_6$:	Gefunden:
C	69,83	70,14 %
H	6,84	6,78 „
N	18,16	18,25 „.

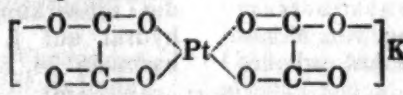
Basel, im Oktober 1907.

Berichtigungen.

Bd. 75, S. 167 ist die letzte Formel, wie folgt, zu schreiben:



Zu Band 76, S. 93. In der letzten Formel soll die linke Hälfte genau der rechten entsprechen:



S. 203, Anm., statt Hydrochinondimethyläthers lies Nitro-Hydrochinondimethyläthers.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1907.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 75 und 76.

Autorenregister.

Bewad, J., über die Einwirkung des Zinkäthyls auf Nitrosylchlorid 76, 72.

Bodmer, E., s. E. Grandmougin u. E. Bodmer.

Bollenbach, H. F., s. Th. Curtius u. H. F. Bollenbach.

Bucherer H. Th., zur Konstitution des Morphins u. Thebaïns 76, 428.

Bucherer, H. Th., u. F. Seyde, über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- u. Hydroxylverbindungen 75, 249.

Busch, M., u. E. Meussdörffer, über die Einwirkung von Mono- u. Dichloressigsäure auf primäre Hydrazine 75, 121.

Bütschli, O., über Gaylussit u. ein zweites Doppelsalz von Calcium- u. Natriumcarbonat 75, 556.

Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg 75, 94, 416, 549; 76, 205, 233, 238, 281, 301, 369, 433, 467; die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitroverbindungen 76, 233.

Curtius, Th., u. H. F. Bollenbach, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2, 4-Dinitrobenzoesäure 76, 281.

Curtius, Th., u. A. Hoesch, über β-Nitro- u. β-Amidophtalhydrazid 76, 301.

Curtius, Th., u. M. Mayer, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin 76, 369.

Curtius, Th., u. A. Riedel, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3, 5-Dinitrobenzoesäureäthylester 76, 238.

Darapsky, A., über die Hofmannsche Reaktion von Amid- u. Hydrazinderivaten der Kohlensäure 76, 433.

Deutsch, E., über Dinitro- u. Diamidodiphenyl-α-γ-diacipiperazine 76, 350.

Emde, H., welche Substanzen enthalten eine leicht lösbare einfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung 76, 509.

Fichter, F. u. M. Guggenheim, über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Itadibrombrenzweinsäure 76, 545.

Finger, H., über Abkömmlinge des Cyanurs (Vorl. Mitteilung) 75, 103; Einwirkung von Imidoäthern auf Aminoester 76, 93; neue Methode zur Darstellung von Chinazolinderivaten 76, 97.

Fischer, O., über die Tautomeriefrage bei den Benzimidazolen 75, 88.

Flürscheim, B., über die Substitutionsgesetze bei aromatischen Verbindungen. III. Mitteilung 76, 165; IV. Mitteilung 185.

Flury, F., s. A. Gutbier u. F. Flury.

Franzen, H., über das 2, 3-Naphtylendihydrazin 76, 205.

Franzen, H., u. P. Stieldorf, über die Reduktion von Azokörpern durch Natriumhydrosulfit 76, 467.

Gnehm, R. Beiträge zur Kenntnis der Thiazine 76, 401, 471, 489.

Gnehm, R., u. A. Schindler, über die Derivate des Tetraäthylthionins 76, 471.

Gnehm, R., u. A. Schönholzer, über Derivate alkylierter Benzylaniline 76, 489.

Gnehm, R., u. E. Walder, über Derivate des Methylenblaus 76, 402.

Grandmougin, E., Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel für organische Substanzen 76, 124.

Grandmougin, E., u. E. Bodmer, Kondensation v. Gallocyaninfarbstoffen mit Amidoverbindungen (vorl. Mitteilung) 75, 199.

Greifenhagen, H., s. R. von Walther u. H. Greifenhagen.

Guggenheim, M., s. F. Fichter u. M. Guggenheim

Gustavson, F., Notiz über die Darstellung von Bromaluminium 75, 328; Notiz über die Darstellung des Trimethylens nach meiner Methode 76, 512.

Gutbier, A., u. F. Flury, die Stellung des Tellurs im periodischen System der Elemente 75, 99.

Hauenstein, L., s. G. Schultz u. L. Hauenstein.

Hauser, O., über die Einwirkung von Alkohol auf Zirkonsulfat 76, 363.

Heller, G., u. O. Nötzel, über Phenoltrisazobenzol 76, 58.

Hesse, O., Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile 76, 1.

Hoesch, A., s. Th. Curtius u. A. Hoesch.

Holmberg, B., Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren (II. Mitteilung) 75, 169.

Jordis, E., zur Kritik meiner Bemerkungen über Eisensilicate durch Herrn F. Ulffers 76, 273.

Keim, P., s. H. von Liebig u. P. Keim.

Kempe, A., s. A. Kötz.

Kondakow, J., Isofenchyl u. seine Derivate 75, 539.

Kondakow, J., u. J. Schindelmeiser, synthetisches u. natürliches Phellandren 75, 141; über Bornyl- u. Fenchylderivate 75, 529.

Kötz, A., zur Kenntnis tricarbocyclischer Verbindungen. III. Abhandlung: über den Aufbau von Cyclonpropancarbonsäure (mitbearbeitet von A. Kempe u. J. Sieglich) 75, 483.

Krassusky, K., über die Art der Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Isobutylenoxyd 75, 238.

Kunz-Krause, H., u. R. Richter, über einige Cyclogallipharate u. über das Verhalten der Cyclogallipharsäure zu Ferrichlorid 75, 306.

Kym, O., einige Kondensationen mit Harnstoff; Harnstoff als ammoniakabgebendes Mittel 75, 323.

Lantelme, Ed., s. A. Naumann, W. Müller u. Ed. Lantelme.

Liebig, H. von, Duplobenzylidenthioaceton und Oxoniumtheorie 76, 277; 2,4(3,5)-Dioxytritansäurelacton u. (m)-Oxyitritansäurelacton 76, 367.

Liebig, H. von, u. P. Keim, m-Oxytritansäurelacton 76, 275.

Lindenbaum, E., s. A. Naumann, L. Moeser u. E. Lindenbaum.

Lippmann, E. O. von, Chemisches u. Physikalisches aus Platon 76, 513.

Lottermoser, A., ein Beitrag zur Darstellung von Hydro- u. Organosolen der Metallsulfide 75, 293.

Marek, J., Quecksilberverschluß statt Kork oder Kautschuk bei der organischen Analyse 76, 180.

Markwalder, J., Einwirkung von Anilin- u. p-Toluidin auf ω-Brompropylmethylketon. Synthese von N-phenylierten Pyrrolin- u. Pyrrolidinderivaten 75, 329.

Mayer, M., s. Th. Curtius u. M. Mayer.

Meussdörffer, E., s. M. Busch u. E. Meussdörffer.

Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden 75, 187, 201, 293.

Michael, A., die van't Hoff-Wislicenussche Konfigurationslehre 75, 105.

Moeser, L., s. A. Naumann, L. Moeser u. E. Lindenbaum.

Mohr, E., Welche Substanzen enthalten eine leicht lösbare, einfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung? 75, 549.

Müller, W., s. A. Naumann, W. Müller u. Ed. Lantelme.

Naumann, A., L. Moeser u. E. Lindenbaum, Vanatynpentoxyd als Oxydationsbeschleuniger 75, 146.

Naumann, A., W. Müller u. Ed. Lantelme, Hydrolyse von Natriumphenolat 75, 65.

Nötzel, O., s. G. Heller u. O. Nötzel.

Obermiller, J., der Benzolkern, seine Reaktionsfähigkeit und die Valenzstärke seiner Substituenten und des Kohlenstoffs 75, 1.

Ostromysslensky, J., über die Beziehung zwischen Lösungsmittel u. dem zu lösenden Stoffe 76, 264; über ein neues Lösungmittel für einige Eiweißarten 267; über ein organisches Lösungsmittel einiger Kohlenstoffarten 268.

Petény, A., s. G. Schultz u. A. Petény.

Petrenko-Kritschenko, P., über den Einfluß der cyclischen Bindung auf die Reaktionsfähigkeit 75, 61.

Reitzenstein, F. u. W. Schwerdt, über die Beziehungen zwischen Konstitution, Farbe u. Absorptionsspektrum bei Triphenylmethanfarbstoffen 75, 369.

Richter, R., s. H. Kunz-Krause u. R. Richter.

Riedel, A., s, Th. Curtius u. A. Riedel.

Saytzeff, A., über die Einwirkung von Jodzinkallyl auf Anhydride einbasischer Säuren 76, 98.

Schermbeck, A. J. van, über Humussäuren 75, 517.

Schindelmeiser, J., s. J. Kondakow u. J. Schindelmeiser.

Schindler, A., s. R. Gnehm u. A. Schindler.

Schönholzer, A., s. R. Gnehm u. A. Schönholzer.

Schultz, G., u. L. Hauenstein, Beiträge zur Kenntnis des Carbazols 76, 336.

Schultz, G., u. A. Petény, über einige Derivate des p-Xylidins **76**, 331.
Schwerdt, W., s. F. Reitzenstein u. W. Schwerdt.
Seyde, F., s. H. Th. Bucherer u. F. Seyde.
Sielisch, J., s A. Kötz.
Stieldorf, P., s. H. Franzen u. P. Stieldorf.
Stollé, R., über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyclische Verbindungen. XXII. Abhandlung: Zur Konstitution der s-Dihydrotetrazine (Isodihydrotetrazine) **75**, 94; XXIII. Abhandlung: N-Amidotriazole (s-Dihydrotetrazine) **75**, 416.

Teclu, Nic., zur Ermittlung von Explosionsgrenzen in Gasgemengen **75**, 212; Vorlesungsapparate 224; Laboratoriumsapparate 234.
Tschitschibabin, A. E., über das Diphenyl-γ-pyridylcarbinol **75**, 526.
Tschugaeff, L., über den Einfluß der Ringbildung auf den Beständigkeitsgrad von Komplexverbindungen **75**, 153; einige Bemerkungen über die Ringbildung bei Komplexverbindungen **76**, 88.

Ulffers, F., zur Kenntnis der Verbindungsformen dreiwertiger Basen mit zweiwertigen Säuren im allgemeinen, einiger Tonerdesilicate im besonderen **76**, 143.

Walder, E., s. R. Gnehm u. E. Walder.
Walther, R. von, zur Kenntnis der Einwirkung von Bromacetophenon auf Thioharnstoff **75**, 187.
Walther, R. von, u. H. Greifenhagen, Einwirkung von Bromacetophenon auf Senföle u. Thiourethane **75**, 201.
Wiedemann, E., zur Alchemie bei den Arabern **76**, 65, 105.

Sachregister.

Acetophenon s. Bromacetophenon.
Acromelin (O. Hesse) 76, Iso-A. 41; Acromelol 42; Acromelidin 43.
Addition, geht einer Substitution in einem aromatischen Kerne eine A. voraus? (J. Obermiller) 75, 32.
Affinitätserscheinungen s. Benzolkern.
Alchemie, zur A. bei den Arabern (E. Wiedemann) 76, 65, 105.
Alkoholsäuren s. Estersäuren.
Aluminiumbromid, Notiz über die Darstellung von A. (G. Gustavson) 75, 328.
Amidderivate, über die Hofmannsche Reaktion von A. u. Hydrazinderivaten der Kohlensäure (A. Darapsky) 76, 433.
m-Amidobenzolazimidol $C_6H_6ON_4$.
β-Amidophtalhydrazid $C_8H_7O_2N_3$.
Amidotriazole s. Triazole.
Amidoverbindungen, Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit A. (E. Grandmougin u. E. Bodmer) 75, 199; über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische A. (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) 75, 249.
Aminoester, Einwirkung von Imidoäthern auf A. (H. Finger) 76, 93.
Analyse, Quecksilberverschluß statt Kork oder Kautschuk bei der organischen A. (J. Marek) 76, 180.
Anhydride, A. einbasischer Säuren s. Jodzinkallyl.
Anisylhydrazinoessigsäure $C_9H_{12}O_3N_2$.
Anthrachinonderivate, über Reduktion von A.n mit Natriumhydrosulfit (E. Grandmougin) 76, 138.
Anthranilsäure $C_7H_7O_2N$.
Apparate, Vorlesungs-App. (N. Teclu). Zur Umwendung der Leuchtgasflamme 75, 224; Verbrennung des Wasserstoffs in Sauerstoff u. des Sauerstoffs in Wasserstoff 226; Explosions-App. mit veränderlicher Explosionswirkung 228; zur Abscheidung des des Wassers aus Wasser mittels Natrium 232. — Laboratoriums-App. (N. Teclu). Zur quantitativen Bestimmung des Kohlendioxyds 75, 234; Gasentwicklungs-App. mit höherem Druck 236. — S. a. Explosionsgrenzen u. Analyse.
Armoricasäure (O. Hesse) 76, 8.
Armorsäure (O. Hesse) 76, 8.
Articulatsäure (O. Hesse) 76, 6.
Äthylenblau, Darstellung des Amido-A.s (R. Gnehm) 76, 484; Brom-Ä. 486.
Äthylengrün, Darstellung von Ä. (R. Gnehm) 76, 483.
Äthylidenmalonsäure $C_5H_6O_4$.
Azimidoläthylendicarbonsäure $C_4H_5O_5N_3$.
Azocarbonamid CH_3ON_3.
Azodicarbonamid $C_2H_4O_2N_4$.
Azokörper, über die Reduktion von A.n durch Natriumhydrosulfit (H. Franzen u. P. Stieldorf) 76, 467.
Azophtalhydrazid s. Phtalhydrazid.
Azoverbindungen, über Reduktion von A. mit Natriumhydrosulfit (E. Grandmougin) 76, 124.

Basen, dreiwertige, zur Kenntnis der Verbindungsformen dr. B. mit zweiwertigen Säuren im allgemeinen, einiger Tonerdesilicate im besonderen (F. Ulffers) 76, 143; Schwefelsäurekombinationen 149; Oxalsäurekombinationen 151; Tonerdesilicate 159. — Entgegnung auf diese Abhandlung (E. Jordis) 76, 273.
Benzhydrazid $C_7H_8ON_2$.
Benzimidazol $C_7H_6N_2$.
Benzolkern, der B., seine Reaktionsfähigkeit und die Valenzstärke seiner Substituenten und des Kohlenstoffs (J. Obermiller) 75, 1.
Benzylanilin $C_{13}H_{13}N$.
Benzylchlorid C_7H_7Cl.

Berichtigung 76, 432.
Biuret $C_2H_5O_2N_3$.
Bornylderivate, über B. u. Fenchylderivate (J. Kondakow u. J. Schindelmeiser) 75, 529; Berichtigung hierzu 76, 432.
Bromacetophenon C_8H_7OBr.
ω-Brompropylmethylketon C_5H_9Br.
Butanalsäurephenylhydrazonhydrazid $C_{16}H_{18}ON_4$.

Carbazol $C_{12}H_9N$.
Carbazoldisulfonsäure $C_{12}H_9O_6NS_2$.
Carbohydrazid CH_6ON_4.
Chinazolinderivate, neue Methode zur Darstellung von Ch.n (H. Finger) 76, 97.
Chinizarin s. Anthrachinonderivate.
Chinone, über Reduktion von Ch.n mit Natriumhydrosulfit (E. Grandmougin) 76, 137.
Cyanur, über Abkömmlinge des C.s (H. Finger) 75, 103.
Cyanurtrihydrazid $C_3H_9N_9$.
Cyclische Bindung, über den Einfluß der c. B. auf die Reaktionsfähigkeit (P. Petrenko-Kritschenko) 75, 61.
Cyclogallipharsäure $C_{21}H_{36}O_3$.
Cyclypropancarbonsäuren, über den Aufbau von C. (A. Kötz) 75, 433.

Diallylcarbinol $C_7H_{12}O$.
Diäthyldibenzylthionindisulfonsäure $C_{30}H_{30}O_6N_2S_3$.
Diäthylhydroxylamin, über β-D. (J. Bewad) 76, 62.
Diazol, Acetylphenylamidodiphenylpyrro-D. (R. Stollé) 75, 424; Methylphenylamido-di-p-Bromphenylpyrro-D. 426; Anilidodiphenylpyrro-D. 427; Methylphenylamidodiphenylpyrro-D. 428.
Dibenzhydrazidchlorid $C_{14}H_{10}N_2Cl_2$.
Dichloressigsäure $C_2H_2O_2Cl_2$.
s-Dihydrotetrazine s. Tetrazin.
Dimethylacrylsäure $C_5H_8O_2$.
Dinitranilin $C_6H_5O_4N_3$.
Dinitrobenzazid $C_7H_3O_5N_5$.
Dinitrobenzhydrazid $C_7H_6O_5N_4$.
Dinitrobenzoesäure $C_7H_4O_6N_2$.
Bis-3, 5-Dinitrobenzoylhydrazin $C_{14}H_8O_{10}N_6$.
Dinitrophenylhydrazin $C_6H_6O_4N_4$.
Dinitrophenylpyridinchlorid $C_{11}H_8O_4N_3Cl$.
Diphenylketazin $C_{26}H_{20}N_2$.
Diphenyl-γ-pyridylcarbinol $C_{18}H_{15}ON$.
Duplobenzylidenthioaceton, D. u. Oxoniumtheorie (H. von Liebig) 76, 277.

Eisensilicate, zur Kritik meiner Bemerkungen über E. durch Herrn F. Ulffers (E. Jordis) 76, 273.
Eiweißarten, über ein neues Lösungsmittel für einige E. (J. Ostromysslensky) 76, 267.
Essigsäure, Hydrazino-E.n s. Hydrazin.
Estersäuren, E. von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren (B. Holmberg). 2. Mitteilung 75, 169.
Explosionsgrenzen, zur Ermittlung von E. in Gasgemengen (N. Teclu) 75, 212.

Fenchylderivate, über Bornyl- u. F. (J. Kondakow u. J. Schindelmeiser) 75, 529; Isofenchylalkohol u. seine Derivate (J. Kondakow) 539; Berichtigung hierzu 76, 432.
Flechten, Beitrag zur Kenntnis der Fl. u. ihrer charakteristischen Bestandteile (O. Hesse) 76, 1.
Fureverninsäure (O. Hesse) 76, 22.

Gallocyaninfarbstoffe, Kondensation von G.n mit Amidoverbindungen (E. Grandmougin u. E. Bodmer) 75, 199.
Gasgemenge s. Explosionsgrenzen.
Gaylussit, über G. u. ein zweites Doppelsalz von Calcium- u. Natriumcarbonat (O. Bütschli) 75, 556.
Glutarsäure $C_5H_8O_4$.
Glykolsäure $C_2H_4O_3$.
Glyoxalidon s. Methylglyoxalidon.
Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$.
Graphit s. Kohlenstoffarten.

Harnstoff CH_4ON_2.
Heterocyclische Verbindungen s. Hydrazin.
Hofmannsche Reaktion, über die H. R. von Amid- u. Hydrazin-

derivaten der Kohlensäure (A. Darapsky) 76, 433.
Humussäuren, über H. (A. J. van Schermbeck) 75, 517.
Hydrazin, über die Einwirkung von Mono- u. Dichloressigsäure auf primäre H.e (M. Busch u. E. Meussdörffer) 75, 121; Einwirkung von Monochloressigsäure auf Phenyl-H. 124; auf o-Tolyl-H. 125; auf m-Xylyl-H. 126; auf p-Tolyl-H. 128; auf p-Anisyl-H. 131; Einwirkung von Dichloressigsäure auf Phenyl-H. 133. — S. a. Naphtylendi-H.
Hydrazinabkömmlinge, über die Überführung von H.n in heterocyclische Verbindungen (R. Stollé) XXII. Abhandlung: zur Konstitution der s-Dihydrotetrazine (Isodihydrotetrazine) 75, 94; XXIII. Abhandlung: N-Amidotriazole (s-Dihydrotetrazine) 75, 416.
Hydrazinderivate, über die Hofmannsche Reaktion von Amid- u. H.n der Kohlensäure (A. Darapsky) 76, 433.
Hydrazinhydrat, die Einwirkung von H. auf Nitroverbindungen (Th. Curtius). I. Abhandlung 76, 233; II. Abhandlung: Über die Einwirkung von H. auf 3, 5-Dinitrobenzoesäureäthylester (A. Riedel) 76, 238; III. Abhandlung: Über die Einwirkung von H. auf 2, 4-Dinitrobenzoesäure (H. F. Bollenbach) 76, 281; IV. Abhandlung: Über β-Amidophtalhydrazid (A. Hoesch) 301; V. Abhandlung: Über die Einwirkung von H. auf 1, 2, 4-Dinitrophenylhydrazin (M. Mayer) 76, 369; weitere Versuche, mit H. Nitrogruppen zu reduzieren (H. F. Bollenbach) 299.
Hydrazinoessigsäuren s. Hydrazin.
Hydrolyse, H. von Natriumphenolat (A. Naumann, W. Müller u. E. Lantelme) 75, 65.
Hydrosole, ein Beitrag zur Darstellung von H. u. Organosolen der Metallsulfide (L. Lottermoser) 75, 293.
Hydroxylamin, β-Diäthyl-H. (J. Bewad) 76, 62.
Hydroxylverbindungen, über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amido- u. H. (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) 75, 249.

Imidoäther, Einwirkung von I.n auf Aminoester (H. Finger) 76, 93.
Indigo, über Reduktion von I. mit Natriumhydrosulfit (E. Grandmougin) 76, 142.
Isobutylenoxyd C_4H_8O.
Isofenchylalkohol, über I. u. seine Derivate (J. Kondakow) 75, 539.
Isopropylidendimalonsäure $C_9H_{12}O_8$.
Isopropylmalonester $C_6H_{10}O_4$.
Itadibrombrenzweinsäurn, über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf I. (F. Fichter u. M. Guggenheim) 76, 545.
Jodzinkallyl, über die Einwirkung von J. auf Anhydride einbasischer Säuren (A. Saytzeff) 76, 98.

Katalyse s. Oxydationsbeschleuniger.
Kohlendioxyd, zur quantitativen Bestimmung des K.s (N. Teclu) 75, 234.
Kohlensäure, über die Hofmannsche Reaktion von Amid- u. Hydrazinderivaten der K. (A. Darapsky) 76, 433.
Kohlensäure, schwefelsubstituierte, s. Estersäuren.
Kohlenstoff, über Valenzstärke des K.s (J. Obermiller) 75, 1.
Kohlenstoffarten, über ein organisches Lösungsmittel einiger K. (J. Ostromysslensky) 76, 268.
Kohlenstoff-Stickstoffbindung, welche Substanzen enthalten eine leicht lösliche einfache K.? (E. Mohr) 75, 549; (H. Emde) 76, 509.
Komplexverbindungen, über den Einfluß der Ringbindung auf den Beständigkeitsgrad von K. (L. Tschugaeff) 75, 153; einige Bemerkungen über die Ringbildung bei K. (L. Tschugaeff) 76, 88.
Konfigurationslehre, van't Hoff-Wislicenussche K. (A. Michael) 75, 105.

Leuchtgasflamme s. Apparate.
Leukobasen, Kombination von L. mit Dinitrophenylpyridinchlorid (F. Reitzenstein u. W. Schwerdt) 75, 386, 394, 398, 404.

Lösungsmittel, über die Beziehungen zwischen L. u. dem zu lösenden Stoffe (J. Ostromysslensky) 76, 264; über ein neues L. für einige Eiweißarten 267; über ein organisches L. einiger Kohlenstoffarten 268.

Metallsulfide, ein Beitrag zur Darstellung von Hydro- u. Organosolen M. (A. Lottermoser) 75, 293.

Methylenblau, über Derivate des M.s (R. Gnehm) 75, 402; Überführung des M.s in Methylengrün 407; Nitrat und Bromhydrat der letzteren 410; Amido-M. 414; Diazotierung von Amido-M. 416; Jod-M. 418; Oxy-M. 421; Darstellung des Dinitrodimethylthionins aus M. 423.

Methylglyoxalidon $C_4H_6ON_2$.

Monochloressigsäure $C_2H_3O_2Cl$.

Morphin, zur Konstitution des M.s u. Thebaïns (H. Th. Bucherer) 76, 428.

Naphtolsulfonsäure $C_{10}H_8O_4S$.

Naphtylamin $C_{10}H_9N$.

Naphtylaminsulfonsäuren $C_{10}H_9O_3NS$.

Naphtylendihydrazin $C_{10}H_{12}N_4$.

Natriumhydrosulfit, Verwendung von N. als Reduktionsmittel für organ. Substanzen (E. Grandmougin) 76, 124; über die Reduktion von Azokörpern durch N. (H. Franzen u. P. Stieldorf) 76, 467.

Natriumhypochlorit s. Hofmannsche Reaktion.

Natriumphenolat s. Hydrolyse.

Nitranilid $C_6H_6O_2N_2$.

Nitroamidobenzazid $C_7H_5O_2N_5$.

Nitroamidobenzhydrazid $C_7H_8O_2N_4$.

Nitroamidobenzoesäure $C_7H_6O_4N_2$.

Bis-3, 5-Nitroamidbenzoylhydrazin $C_{14}H_{12}O_6N_6$.

m-Nitrobenzolazimidol $C_6H_4O_3N_4$.

Nitrobenzylidenmalonsäure $C_{10}H_9O_6N$.

Nitrooxybenzazid $C_7H_4O_4N_4$.

Nitrophenylglycin $C_8H_8O_4N_2$.

β-Nitrophtalhydrazid $C_8H_5O_4N_3$.

Nitrosylchlorid, über die Einwirkung des Zinkäthyls auf N. (J. Bewad) 76, 62.

Nitroverbindungen, die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf N. (Th. Curtius). I. Abhandlung 76, 233; II. Abhandlung: über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3, 5-Dinitrobenzoesäureäthylester (A. Riedel) 76, 238; III. Abhandlung: über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4-Dinitrobenzoesäure (H. F. Bollenbach) 76, 281; IV. Abhandlung: über β-Nitro- u. β-Amidophtalhydrazid (A. Hoesch) 301; V. Abhandlung: über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1, 2, 4-Dinitophenylhydrazin (M. Mayer) 76, 369; weitere Versuche, mit Hydrazinhydrat Nitrogruppen zu reduzieren (H. O. Bollenbach) 299; über Reduktion von N. mit Natriumhydrosulfit (E. Grandmougin) 76, 135.

Organosole s. Hydrosole.

Oxalsäure, über Löslichkeit der O. in Wasser u. in Salpetersäure (A. Naumann, L. Moeser u. E. Lindenbaum) 75, 148.

Oxoniumtheorie, Duplobenzylidenthioaceton u. O. (H. von Liebig) 76, 277.

Oxybenzoesäure $C_7H_6O_3$.

Oxydationsbeschleuniger, Vanadinpentoxyd als O. (A. Naumann, L. Moeser u. E. Lindenbaum) 75, 146; Oxydation von Zucker zu Oxalsäure durch Salpetersäure 146; Oxydation von Äthylalkohol mit Luft zu Aldehyd u. Essigsäure 149; Oxydation von Stannozu Stannisalz 150; Oxydation von Kaliumjodid mit Wasserstoffsuperoxyd 150; Oxydation von Ferro- u. Mercurosalz 151; Vorlesungsversuch 151.

Oxynaphtoësäure $C_{11}H_8O_3$.

m-Oxytritansäurelacton $C_{20}H_{14}O_2$.

Pararosanilin $C_{19}H_{19}ON_3$.

Partialvalenzen s. Benzolkern.

Periodisches System, die Stellung des Tellurs im p. S. der Elemente (A. Gutbier u. Flury) 75, 99.

Phellandren $C_{10}H_{16}$.

Phenol C_6H_6O.

Phenoltrisazobenzol $C_{24}H_{18}ON_6$.

Phenylamidopropylmethylketon $C_{11}H_{15}ON$.
Phenylhydrazin $C_6H_8N_2$.
Phenylhydrazinoessigsäure $C_8H_{10}O_2N_2$.
Phtalhydrazid $C_8H_6O_2N_2$.
Physodol (O. Hesse) 76, 16.
Physodylsäure (O. Hesse) 76, 14.
Piperazin $C_4H_{10}N_2$.
Platon, Chemisches u. Physikalisches aus Pl. (E. O. von Lippmann) 76, 513.
Propantetracarbonsäure $C_7H_8O_8$.
Propylidenmalonsäure $C_6H_8O_4$.
Pyrrolin C_4H_7N.

Quecksilberverschluss s. Analyse.

Reaktionsfähigkeit s. Benzolkern u. Cyclische Bindung.
Reduktion, über die R. von Azokörpern durch Natriumhydrosulfit (H. Franzen u. P. Stieldorf) 76, 467.
Reduktionsmittel, Verwendung von Natriumhydrosulfit als R. für organische Substanzen (E. Grandmougin) 76, 124.
Ringbildung s. Komplexverbindungen.

Säureanhydride s. Jodzinkallyl.
Schwefligsaure Salze, über die Einwirkung schw. S. auf aromatische Amido- u. Hydroxylverbindungen (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) 75, 249.
Semicarbazid CH_5ON_3.
Senföl, Einwirkung von Bromacetophenon auf S.e u. Thiourethane (R. von Walther u. H. Greifenhagen) 75, 201; Phenyl-S. u. Bromacetophenon 204; Darstellung der Tolyl-S.e aus den Ditolylthioharnstoffen durch Zersetzung mit Essigsäureanhydrid 205; p- u. o-Tolylsenföl u. Bromacetophenon 206.
Silicate, zur Kenntnis der Verbindungsformen einiger Tonerde-S. (F. Ulffers) 76, 143. S. a. Eisensilicate.
Silvatsäure (O. Hesse) 76, 31.
Sterische Hinderung, Beiträge zur Kenntnis der Hinderung chemischer Reaktionen (M. Busch u. E. Meussdörffer) 75, 121. S. a. Benzolkern.
Stickstoff s. Kohlenstoff-Stickstoffbindung.
Substitutionsgesetze, über die S. bei aromatischen Verbindungeu (B. Flürscheim). III. Mitteilung 76, 165; IV. Mitteilung 185.
Sulfide s. Metallsulfide.
Sulfitreaktionen s. Schwefligsaure Salze.

Tautomeriefragen, über die T. bei den Benzimidolen (O. Fischer) 75, 88.
Tellur, die Stellung des T.s im periodischen System der Elemente (A. Gutbier u. F. Flury) 75, 99.
Tetramethyldiamidobenzhydrol $C_{17}H_{22}ON_2$.
Tetramethyldiamidoditolylhydrol $C_{19}H_{26}ON_2$.
Tetramethyldiaminoxyazobenzol $C_{16}H_{20}ON_4$.
Tetrazin, zur Konstitution der s-Dihydro-T.e (R. Stollé) 75, 94; über s-Dihydro-T.e (R. Stollé) 75, 416; Acetylderivat des Triphenyl-v-Dihydro-T. 426.
Thebaïn, zur Konstitution des Morphins u. Th.s (H. Th. Bucherer) 76, 428.
Thiazine, Beiträge zur Kenntnis der Th. (R. Gnehm) I. Abhandlung 76, 401; über Derivate des Methylenblaus 402; Versuche zur Darstellung von Th.-azofarbstoffen 417. II. Abhandlung: über Derivate des Tetraäthylthionins 471. III. Abhandlung: über Derivate alkylierter Benzaniline 489.
Thiazolin, über Diphenylimidophenyl-Th. (H. Greifenhagen) 75, 188; β-Phenyl-n-p-tolylimido-n-p-tolyl-Th. 189; β, n-Diphenyl-μ-thio-Th. 192; β-Phenyl-n-p-tolyl-μ-thio-Th. 193; β, n-Diphenylimido-μ-p-tolyl-Th. 193; β-Phenyl-n-o-tolylimido-μ-o-tolyl-Th. 195; β-Phenyl-n-o-tolyl-μ-thio-Th. 197; β-Phenyl-n-m-tolylimido-μ-m-tolyl-Th. 197; β-Phenyl-n-m-tolyl-μ-thio-Th. 198; β, n-Diphenyl-μ-oxy-Th. (R. von Walther u. H. Greifenhagen) 75, 204; β-Phenyl-n, p-tolyl-μ-oxy-Th. 206; β, n-Diphenyl-μ-oxy-Th.

207; β-Phenyl-n, p-tolyl-μoxy-Th. 208; β-Phenyl-n, m-tolyl-μ-oxy-Th. 209; β-Phenyl-n, o-tolyl-μ-oxy-Th. 210.
Thioglykolsäure s. Glykolsäure.
Thioharnstoff CH_4N_2S.
Thionin $C_{12}H_9N_3S$.
Thiourethan, Einwirkung von Bromacetophenon auf Th.e (R. von Walther u. H. Greifenhagen) 75, 201; auf Phenyl-Th. 207; auf p-Tolyl-Th. 208; auf m-Tolyl-Th. 209; auf o-Tolyl-Th. 210.
Tolylhydrazinoessigsäure $C_9H_{12}O_2N_2$.
Tonerdesilicate, zur Kenntnis der Verbindungsformen einiger T. (F. Ulffers) 76, 143.
Triazol, über N-Amido-T.e (s-Dihydrotetrazine) (R. Stollé) 75, 416.
Tricarbocyclische Verbindungen, zur Kenntnis tr. V. (A. Kötz) 75, 433.
Trimethylen C_3H_6.
Triphenylmethanfarbstoffe, über Beziehungen zwischen Konstitution, Farbe u. Absorptionsspektrum bei T.n (T. Reitzenstein u. W. Schwerdt) 75, 369.

Valenzstärke, über die V. des Kohlenstoffs (J. Obermiller) 75, 1.
Vanadinpentoxyd, V. als Oxydationsbeschleuniger (A. Naumann, L. Moeser u. E. Lindenbaum) 75, 146.
Vorlesungsapparate s. Apparate.

Xylidin $C_8H_{16}N$.
Xylylhydrazinoessigsäure $C_{10}H_{14}O_2N_2$.

Zirkonsulfat, über die Einwirkung von Alkohol auf Z. (O. Hauser) 76, 363.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_3ON_3 Azocarbonamid, Einwirk. von Natriumhypochlorit auf Phenyl-A. (A. Darapsky) 76, 454; auf p-Tolyl-A. 455; auf p-Bromphenyl-A. 456; Einw. auf p-Nitrophenyl-A. 459; auf β-Naphtyl-A. 460.

CH_4ON_2 Harnstoff, einige Kondensationen mit H. (O. Kym) 75, 323; H. als ammoniakabgebendes Mittel 324; Einwirkung von Natriumhypochlorit auf as-Dibenzyl- u. Diäthyl-H. (A. Darapsky) 76, 462.

CH_4N_2S Thioharnstoff, zur Kenntnis der Einwirkung von Bromacetophenon auf Th.e (R. von Walther) 75, 187; Einw. auf Diphenyl-Th. 188; auf Di-p-tolyl-Th. 189; auf Phenyl-p-tolyl-Th. 193; auf Di-o-tolyl-Th. 195; auf Di-m-tolyl-Th. 197; Darstellung der Tolylsenföle aus den Ditolyl-Th.en durch Zersetzung mit Essigsäureanhydrid (R. von Walther und H. Greifenhagen) 205.

CH_5ON_3 Semicarbazid, S. u. Natriumhypochlorit (A. Darapsky) 76, 450; Benzal-S. 450; Benzoyl-S. 451; Phenyl-S. 453; Überführung des letzteren in Diazobenzolimid 454; p-Nitrophenyl-S. u. Natriumhypochlorit 459; β-Naphtyl-S. 460; Benzyl-S. 461.

CH_6ON_4 Carbohydrazid, Benzalverbindung des Methenyl-C.s (R. Stollé) 75, 429.

C_2-Gruppe.

$C_2H_2O_3$ Glyoxylsäure, Phenylhydrazon der Gl. (M. Busch u. E. Meussdörffer) 75, 133; o-Anisylhydrazon 134; o-Chlorphenylhydrazon 135; p-Chlorphenylhydrazon 136; o-Bromphenylhydrazon 137; o-Jodphenylhydrazon 139.

$C_2H_4O_3$ Glykolsäure, Gl. und Schwefelkohlenstoff (B. Holmberg) 75, 173; $\alpha\,\Delta$-Dithiocarbon-Gl. 173; Äthyl-$\alpha\,\Delta$-Dithiocarbon-Gl. 174; Salze ders. 176; Zersetzung ders. 177; Einwirk. von Schwefelkohlenstoff auf Thio-Gl. 180; Äthyltrithiocarbon-Gl. 181.

— 2 III —

$C_2H_2O_2Cl_2$ Dichloressigsäure, Einwirkung von Phenylhydrazin auf D. (M. Busch u. E. Meussdörffer) 75, 133.

$C_2H_3O_2Cl$ Monochloressigsäure, über die Einwirkung von M. auf primäre Hydrazine (M. Busch u. E. Meussdörffer) 75, 121; Phenylhydrazin u. M. 124; o-Tolylhydrazin u. M. 125; m-Xylylhydrazin u. M. 126; p-Tolylhydrazin u. M. 128; p-Anisylhydrazin u. M. 131.

$C_2H_4O_2N_4$ Azodicarbonamid, A. u. Natriumhypochlorit (A. Darapsky) 76, 462.

$C_2H_5O_2N_3$ Biuret, Einwirkung von Natriumhypochlorit auf B. (A. Darapsky) 76, 449.

C_3-Gruppe.

C_3H_6 Trimethylen, Notiz über die Darstellung des Tr.s nach meiner Methode (G. Gustavson) **76**, 512.

— 3 II —

$C_3H_9N_9$ Cyanurtrihydrazid, Darst. von C. (H. Finger) **75**, 103.

C_4-Gruppe.

C_4H_7N Pyrrolin, Synthese von N-phenylierten P.- u. Pyrrolidinderivaten (J. Markwalder) **75**, 329; N-Phenyl-α-Methyl-Δ_1-P.-verbindungen 341, 361, 365.

C_4H_8O Isobutylenoxyd, über die Art der Anlagerung von Chlorwasserstoff an das I. (K. Krassusky) **75**, 288.

$C_4H_{10}N_2$ Piperazin, über Dinitro- u. Diamidodiphenyl-α-γ-diazi-P.e (E. Deutsch) **76**, 350.

— 4 III —

$C_3H_3O_5N_3$ Azimidoläthylendicarbonsäure, Darstellung der A. (M. Mayer) **76**, 393.

$C_4H_6NN_2$ Methylglyoxalidon (H. Finger) **76**, 94; Dibenzoyl-M. 96; Dibenzalverbindung des M.s 96.

C_5-Gruppe.

$C_5H_6O_4$ Äthylidenmalonsäure, Ester der Trichlor-Ä. (A. Kötz) **75**, 483; Bromierung desselben 485.

$C_5H_8O_2$ Dimethylacrylsäure, Versuch der Polymerisation des Esters der D. (A. Kötz) **75**, 505.

$C_5H_8O_4$ Glutarsäure, Trimethyl-G. (A. Kötz) **75**, 482; Darstellung der β-Trichlormethyl-G. 485; β-m-Nitrophenyl-G. 509; Reduktion derselben 513; β-Meta- u. β-Paraoxyphenyl-G. 515; 2-Naphtol-1-azophenol-3-β-G. 515.

C_5H_9Br ω-Brompropylmethylketon, Einwirkung von Anilin u. p-Toluidin auf ω-B.; Synthese von N-phenylierten Pyrrolin- u. Pyrrolidinderivaten (J. Markwalder) **75**, 329.

C_6-Gruppe.

C_6H_6O Phenol, Hydrolyse von Natriumphenolat (A. Naumann, W. Müller u. E. Lantelme) **75**, 65.

$C_6H_8O_4$ Propylidenmalonsäure, Darstellung des Esters der P. (A. Kötz) **75**, 477; Di-Ester 478.

$C_6H_8N_2$ Phenylhydrazin, Darstellung von o-Brom-Ph. (M. Busch u. E. Meussdörffer) **75**, 137; o-Jod-Ph. 139; über die Einwirkung von Ph. auf Itadibrombrenzweinsäure (F. Fichter u. M. Guggenheim) **76**, 545.

$C_6H_{10}O_4$ Isopropylmalonsäure, Darstellung des Esters der I. (A. Kötz) **75**, 495; Bromierung dess. 495.

— 6 III —

$C_6H_4O_6N_4$ Nitrobenzolazimidol, über m-N. (M. Mayer) **76**, 385; Ammoniumverbindung des m-N.s 388; Metallverbindungen 386 u. ff.; Anilinverb. 389; Äther des m-N.s 390 u. ff.: Benzoyl-Derivat 392; Acetyl-Derivat 393; Oxydation des m-N.s 393; Reduktion des m-N.s 395.

$C_6H_5O_4N_3$ Dinitranilin, Acetyl-3,5-D. aus 3,5-Dinitrobenzazid (A. Riedel) **76**, 250.

$C_6H_6ON_4$ m-Amidobenzolazimidol, salzsaures m-A. (M. Mayer) **76**, 395; Diacetyl-m-A. 397; essigsaures m-A. 398.

$C_6H_6O_2N_2$ Nitranilid, Chloracet-m-N. (E. Deutsch) **76**, 354; Chloracet-p-N. 359.

$C_6H_6O_4N_4$ Dinitrophenylhydrazin, über die Einwirk. von Hydrazinhydrat auf 1,2,4-D. (M. Mayer) **76**, 369; Darstellung des D.s 380; Semicarbazid 381; Benzoyl-Derivat 381; Pikryl-Derivat 381; Acetyl-Derivat 382; Verhalten des D.s gegen Alkalien und gegen Hydrazinhydrat 383.

C_7-Gruppe.

$C_7H_6O_3$ Oxybenzoësäure, Darstellung von β-Naphtyl-5-amido-o-O. (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) **75**, 281.

$C_7H_6N_2$ Benzimidazol, über die Tautomeriefrage bei den B.en (O. Fischer) **75**, 88; Darstellung von α-Hydroxyl-B. (O. Kym) **75**, 323; von α-Sulfhydryl-B. 324.

C_7H_7Cl Benzylchlorid, Kondensation von B. mit Naphtylaminsulfonsäure (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) **75**, 255 u. ff.

$C_7H_8O_8$ Propantetracarbonsäure, über Ester der Cyclo-P. (A. Kötz) **75**, 476; Ester der Brom-P. 476; Ester der Äthyl-3-P. 477, 479; Ester der Trichlormethyl-3-cyclo-P. 483; 486; Ester der Phenyl-3-cyclo-P. 487; Dinatriumverbindung des Esters der β-Phenyl-P. 490; Ester der Dimethyl-3-3-cyclo-P. 494; Ester der α-Brom-β-β-dimethyl-P. 499; Ester der Dimethyl-3-3-cyclo-P. 499; Ester der Nitrophenyl-P. 506.

$C_7H_{12}O$ Diallylcarbinol, Methyl-D. (A. Saytzeff) **76**, 100; Äthyl-D. 101; Propyl-D. 102; Isopropyl-D. 103.

— 7 III —

$C_7H_3O_5N_5$ Dinitrobenzazid, 3,5-D. (A. Riedel) **76**, 246; Anilid 247; Urethan 247; Harnstoff 249.

$C_7H_4O_4N_4$ Nitrooxybenzazid, über 3,5-N. (A. Riedel) **76**, 260; Anilid des 3,5-H. 260; Urethan 261; Harnstoff 262.

$C_7H_4O_6N_2$ Dinitrobenzoesäure, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Äthylester der 3,5-D. (A. Riedel) **76**, 238; Reduktion von 3,5-D. durch Hydrazinhydrat 254; über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4-D. (H. F. Bollenbach) **76**, 281; Darstellung von 2,4-D. 287; Reduktion von 2,4-D. durch Hydrazinhydrat 288; Ester der 2,4-D. 290.

$C_7H_5O_3N_5$ Nitroamidobenzazid, 2,4-N. (H. P. Bollenbach) **76**, 296; Anilid 297; Acetylderivate des letzteren 297; Urethan u. Harnstoff 298.

$C_7H_6O_4N_2$ Nitroamidobenzoesäure, Ester der 3,5-N. (A. Riedel) **76**, 255; Darstellung von 2-Nitro-4-Amidobenzoesäure aus 2,4-Dinitrobenzoesäure mit Hydrazinhydrat 288; Salze ders. 289; Äthylester 291.

$C_7H_6O_6N_4$ Dinitrobenzhydrazid, über 3,5-D. (A. Riedel) **76**, 243; Natriumverbindung 244; Benzal-3,5-D. 245; Aceton-3,5-D. 245; Acetyl-3,5-D. 246.

$C_7H_7O_2N$ Anthranilsäure, Darstellung von Naphtyl-A. (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) **75**, 279.

$C_7H_8ON_2$ Benzhydrazid, B. u. Natriumhypochlorit (A. Darapsky) **76**, 464.

$C_7H_8O_3N_4$ 3,5-Nitroamidobenzhydrazid aus 3,5-Dinitrobenzoesäureäthylester (A. Riedel) **76**, 252; aus 3,5-Nitroamidobenzoesäureäthylester 256; salzsaures 3,5-N. 256; Benzal-Derivat 257; m-Oxybenzal-Derivat 257; m-Nitrobenzal-Derivat 258; Aceton-Derivat 258; Triacetyl-Derivat 258; Dibenzoyl-Derivat 259; 2-Nitro-4-Amidobenzhydrazid (H. F. Bollenbach) **76**, 292; Benzal- u. o-Oxybenzal-Derivat 293; Aceton-Derivat 294; Dibenzoyl- u. Triacetyl-Derivat 294.

C_8-Gruppe.

$C_8H_{11}N$ Xylidin, über einige Derivate des p-X.s (G. Schultz u. A. Petény) **76**, 331; Di-p-amido-di-p-xylylphenylmethan 331; m-Nitroderivat des letzteren 333; p-Nitroderivat 335.

— 8 III —

$C_8H_5O_4O_3$ β-Nitrophtalhydrazid (A. Hoesch) **76**, 311; β-N.-Diammonium 310; Metallverbindungen des β-N. 312 u. ff.; Methyl-β-N. 315; Diacetyl-β-N. 315; Carbonsäureester des β-N.s 316; Oxydation des β-N.s 317.

$C_8H_6O_2N_2$ Phtalhydrazid, Versuche, Pht. zu nitrieren (A. Hoesch) **76**, 309; über β-Nitro- u. β-Amido-Pht. 301; β-Oxy-Pht. 325; salzsaures p-Amidobenzol-β-Azo-Pht. 328; p-Amidobenzol-β-Azo-Pht. 329.

C_8H_7OBr Bromacetophenon, zur Kenntnis der Einwirkung von B. auf Thioharnstoffe (R. von Walther) **75**, 187; Einwirkung auf Diphenylthioharnstoff 188; auf Di-p-tolylthioharnstoff 189; auf Phenyl-p-tolylthioharnstoff 193; auf Di-o-tolylthioharnstoff 195; auf Di-m-tolylthioharnstoff 197; Einwirkung von B. auf Senföle u. Thiourethane (R. von Walther u. H. Greifenhagen) **75**, 201; Einw. auf Phenylsenföl 204; auf p- u. o-Tolylsenföl 206; auf Phenylthiourethan 207; auf p-Tolylthiourethan 208; auf m-Tolylthiourethan 209; auf o-Tolylthiourethan 210.

$C_8H_7O_2N_3$ β-Amidophtalhydrazid (A. Hoesch) **76**, 318; Metallverbindungen des β-A. 320 u. ff.; Äthyl-β-A. 323; Diacetyl-β-A. 324; Dicarbonsäureester des β-A.s 325; Farbstoff aus diazotiertem β-A. u. Resorcin 326; Benzol-β-Diazo-A. 327.

$C_8H_8O_4N_2$ Nitrophenylglycin, über m-N. (E. Deutsch) **76**, 352; Äthylester des m-N.s 353.

$C_8H_{10}O_2N_2$ Phenylhydrazinoessigsäure, asym. p-Brom-Ph. (M. Busch u. E. Meussdörffer) **75**, 132.

C_9-Gruppe.

$C_9H_{12}O_8$ Isopropylidendimalonsäure, Darstellung des Esters der I. (A. Kötz) **75**, 498; Di-Natriumverbindung 502.

— 9 III —

$C_9H_{12}O_2N_2$ Tolylhydrazinoessigsäure (M. Busch u. E. Meussdörffer) **75**, 128; Benzal-p-T. 129; m-Nitrobenzal-p-T. 129; Ester der p-T. 129; asym. m-T. 130; Hydrazone der m-T. 130.

Anisylhydrazinoessigsäure, asym. p-A. (M. Busch u. E. Meussdörffer) **75**, 131; m-Nitrobenzal-A. 131.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{16}$ Phellandren, synthetisches u. natürliches Ph. (J. Kondakow u. J. Schindelmeiser) **75**, 141.

— 10 II —

$C_{10}H_9N$ Naphtylamin, Anwendung der Sulfitreaktion zur Darstellung arylierter N.e (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) **75**, 251 u. ff.

$C_{10}H_{12}N_4$ Naphtylendihydrazin, über das 2,3-N. (H. Franzen) **76**, 205; Salze 215 u. ff; Semicarbazid 219; Phenylthiosemicarbazid 220; Diacetyl-2,3-N. 220; Verbindungen des 2,3-N. mit Aldehyden u. Ketonen 221; Pyrazole u. Pyrazolone aus 2,3-N. 224; Körper vom Typus des μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphtodihydroglyoxalins 229.

— 10 III —

$C_{10}H_8O_4S$ Naphtolsulfonsäure, Kondensation von N.n mit Aminen (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) **75**, 265 u. ff.; 286.

$C_{10}H_8O_6N$ Nitrobenzylidenmalonsäure, Ester der m-N. (A. Kötz) **75**, 506; Di-Natriumverbindung 510; Amidoverbindung 512.

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ Xylylhydrazinoessigsäure (M. Busch u. E. Meussdörffer) **75**, 126; m-Nitrobenzal-X. 127.

— 10 IV —

$C_{10}H_9O_3NS$ Naphtylaminsulfonsäure, Kondensation von Benzylchlorid mit N.n (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) **75**, 255 u. ff.; Phenyl-N.n 282; Tolyl-N. 286.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_8O_3$ Oxynaphtoësäure, Darstellung arylsubstituierter β-Naphtylamine unter Anwendung von 2,3-O. (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) **75**, 268 u. ff.; Kondensation von 2,3-O. mit o-Amidobenzoësäure 279; mit Amidosalicylsäure 281; mit Met- u. Sulfanilsäure 282; mit Pararosanilin 233; mit Safranin 285; Versuche mit dem Ester der O. 288.

— 11 III —

$C_{11}H_{15}ON$ Phenylamidopropylmethylketon (J. Markwalder) **75**, 341; Oxim des Ph.s 345; Phenyl-Hydrazon 346; Semicarbazon 347; Benzoylverbindung 348; Verbindungen des Ph.s mit Säuren 349; Reduktion des Ph.s 351; p-Methyl-Ph. 361; Reduktion des letzteren 364.

— 11 IV —

$C_{11}H_8O_4N_3Cl$ Dinitrophenylpyridinchlorid, Kombination von Leukobasen mit D. (F. Reitzenstein u. W. Schwerdt) **75**, 386; 394; 398; 404.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_9N$ Carbazol, Beiträge zur Kenntnis des C.s (G. Schultz u. L. Hauenstein) **76**, 336; C.-Disulfonsäure 340; C.-Trisulfonsäure 347.

— 12 III —

$C_{12}H_9N_3S$ Thionin, Darstellung von Dinitrodimethyl-Th. aus Methylenblau (R. Gnehm) **76**, 423; Nitrat und Bromhydrat des letzteren 424; Verhalten des Dinitrodimethyl-Th.s 425; Diamidodimethyl-Th. 426; über Derivate des Tetraäthyl-Th.s 471; Nitrosierung bezw. Nitrierung des letzteren 475; Triamidoleukodiäthyl-Th. 479; as-Diäthyl-Th. 487; Diäthyldibenzyl-Th.-sulfonsäure 498.

— 12 IV —

$C_{12}H_9O_6NS_2$ Carbazoldisulfonsäure (G. Schultz u. L. Hauenstein) **76**, 340; Salze derselben 339 u. ff.; Chlorid 341; Amid 342; Mononitro-Derivat 344; Amido-Derivat 346.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{13}N$ Benzylanilin, über Derivate alkylierter B.e (R. Gnehm) **76**, 489; Versuche zur Überführung des Äthyl-B.s in ein Thiazin 490; Nitrosierung des Methyl-B.s 491; Sulfonierung des Äthyl-B.s 492; Überführung der Sulfonsäure in das Äthyl-p-oxy-B. 497; Nitrosierung der Sulfonsäure 497; Sulfonierung von Methyl-B. 501; Überführung der Sulfonsäure in Methyl-p-oxy-B. 503; Nitrosierung der Sulfonsäure 504; Nitrierung des Methyl-B.s 505; Reduktion des Methyl- u. Äthyl-m-nitro-B.s 506, 507.

— 13 III —

$C_{13}H_{15}ON$ Diphenyl-γ-pyridyl-Carbinol, über das D. (A. E. Tschitschibabin) **75**, 526.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_8O_{10}N_6$ Bis-3,5-Dinitrobenzoylhydrazin (A. Riedel) **76**, 251; Natriumverbindung 252.

$C_{14}H_{10}N_2Cl_2$ Dibenzhydrazidchlorid, Darstellung von D. (R. Stollé) **75**, 424.

$C_{14}H_{12}O_6N_6$ Bis-3,5-Nitroamidobenzoylhydrazin (A. Riedel) **76**, 262; Bis-2,4-Nitroamidobenzoylhydrazin (H. F. Bollenbach) **76**, 295.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{18}ON_4$ Butanalsäurephenylhydrazon, über B. (F. Fichter u. M. Guggenheim) **76**, 548.

$C_{16}H_{20}ON_4$ Tetramethyldiaminoazoxybenzol, Darstellung von T. durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Nitrosodimethylanilin (H. F. Bollenbach) **76**, 300.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{22}ON_2$ Tetramethyldiamidobenzhydrol, Kondensationen von T. mit Toluidinen (F. Reitzenstein u. W. Schwerdt) **75**, 379 u. ff.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{19}ON_3$ Pararosanilin, Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure mit P. (H. Th. Bucherer u. F. Seyde) **75**, 283.

$C_{19}H_{26}ON_2$ Tetramethyldiamidotolylhydrol, Kondensationen von T. mit Toluidinen (F. Reitzenstein u. W. Schwerdt) 75, 379 u. ff.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{14}O_2$ Oxytritansäurelacton, über m-O. (H. von Liebig). Vorläufige Mitteilung 76, 275; 2,4(3,5)-Di-O. u. (m)-O. 367.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{36}O_8$ Cyclogallipharsäure, über einige Salze der C. u. über das Verhalten der C. zu Ferrichlorid (H. Kunz-Krause u. u. R. Richter) 75, 306.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{18}ON_6$ Phenoltrisazobenzol, über Ph. (G. Heller u. O. Nötzel) 76, 58; Benzoyl-Ph. 61.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{20}N_2$ Diphenylketazin, über Bis-D. (R. Stollé) 75, 430.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{29}O_6N_3S_3$ Diäthyldibenzylthionindisulfonsäure (R. Gnehm) 76, 498; Dimethyl-Säure 505.

Geschlossen am 20. Dezember 1907.

GENERAL LIBR.
UNIV. OF MICH.
JAN 30 1908

1907. No. 24.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 76.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1907.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in*

Inhalt.

Seite

Edmund O. von Lippmann: Chemisches und Physikalisches aus Platon 513

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Basel.
Fr. Fichter und Markus Guggenheim: Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Itadibrombrenzweinsäure 545

Berichtigungen 551
Autorenregister 552
Sachregister 556
Formelregister 562

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Neues Handwörterbuch der Chemie.

Bearbeitet und redigiert
von
Dr. Hermann v. Fehling,
weil. Professor der Chemie an der Kgl. Techn. Hochschule in Stuttgart.
Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt
von
Dr. Carl Hell und Dr. Carl Hassenmann,
Professoren der Chemie an der Kgl. Techn. Hochschule in Stuttgart.
Mit in den Text eingedruckten Abbildungen.
Band VIII, Lieferung 5.

Größerer Artikel: Toluylsäuren und Abkömmlinge von Prof. Dr. C. Hell (Stuttgart).

Nach dem Tode des ber. Akademikers Dr. chem. **F. Beilstein** sind verschiedene Rezepte seiner Erfindung unverkauft geblieben, wie Eau de Cologne-Zahnwasser, Mittel gegen Haarausfall — von besonderer Qualität und Heilwirkung.

Die Erben des Verstorbenen sind geneigt, diese wertvollen Rezepte mit dem Recht der Produktion zu verkaufen.

Gefl. Anfragen an: **Dawidowsky, Kiew,** Rußland, Schilanskajastraße 14.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig.

Soeben erschien:

GIEMSA, G. und **Dr. H. SCHAUMANN,** Assistenten am Institut für Schiffs- und Tropenkrankheiten zu Hamburg. **Pharmakologische und chemisch-physiologische Studien über Chinin.** 84 S. M. 3.—

Das Heft bildet Beiheft 3 zum „Archiv für Schiffs- und Tropenhygiene", Band XI und wird zum Subskriptionspreis von M. 2.40 demjenigen geliefert, der sich zur Abnahme aller Beihefte eines Jahrgangs verpflichtet. Diese Studien über Chinin sind nicht nur für Tropenärzte, sondern auch für innere Mediziner und Pharmakologen von großem Interesse, namentlich auch der Abschnitt: Bewertung von Chininpräparaten gibt praktische Fingerzeige.

Paul Bunge, Hamburg, Ottostr. 13.

Mechanisches Institut, gegründet 1866.

Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Wagen, empfiehlt

seine Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen Wagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen.

Nur erste Preise auf sämtl. beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897 — Diplome d'honneur und Extra-Ehrenpreis von Fr. 500.—. Weltausstellung Paris 1900 — Grand Prix. Weltausstellung St. Louis 1904 — Grand Price.

Preislisten in drei Sprachen kostenfrei.

Garantiert reine Reagentien.

Spezielle Lösungen für Maßanalyse und Düngeranalyse nach Vorschriften des Vereins der Deutschen Düngerfabrikanten,
Farbstoffe und Farbhölzer, Farbstofflösungen, Beizen und Konservierungsflüssigkeiten, Chemikalien und Präparationsmassen für anatomische, bakteriologische und mikroskopische Untersuchungen,
Reagentien für Mikrochemie,
Alkaloide und Chemikalien für gerichtliche Untersuchungen etc.,
Chemikalien, Farbstoffe u. Lösungen für Photographie u. Mikrophotographie,
Chemikalien für Milchuntersuchungen liefert

E. de Haën, Chemische Fabrik „List"
in **Seelze** bei Hannover.

F. SARTORIUS.

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftliche Instrumente von F. Sartorius, A. Becker und Ludwig Tesdorpf,

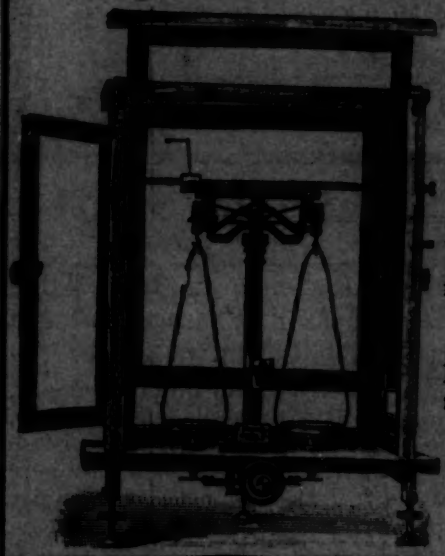
Göttingen.

Wagen u. Gewichte für wissenschaftliche, chemische u. technische Zwecke.

Spezialität: Analysenwagen

nur eigener bewährtester Konstruktion.

Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Wagen, da Nachahmungen in den Handel gebracht werden.



Sartorius' neuer Wärmekasten

zum Brüten von Bazillen und zum Einbetten mikroskopischer Präparate in Paraffin für beliebiges Heizmaterial, unabhängig von Gasleitung, mit vielfach prämiierter Wärmeregulierung.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiiert, Weltausstellung Brüssel, Diplom d'honneur und Preis 500 Frs., für beste Konstruktion in Feinwagen.

Weltausstellung St. Louis: Grand Prix und Goldene Medaille.

Kataloge in drei Sprachen gratis und franco.

— Vertreter in allen Ländern. —

Wilh. Spoerhase vorm. C. Standinger & Co.

Giessen, Hessen.

Gegründet 1843.

Präzisionswagen und Gewichte

zu physikalischen, chemischen und technischen Zwecken.

Mit höchsten Preisen ausgezeichnet auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Spezialität:

Analysenwagen, Probierwagen.

Neuheit! Ungleicharmige Präzisionstarirwage

nach Dr. Mach, für rasch auszuführende Wägungen.

Nach kurzer Übung sehr beschleunigtes Arbeiten.

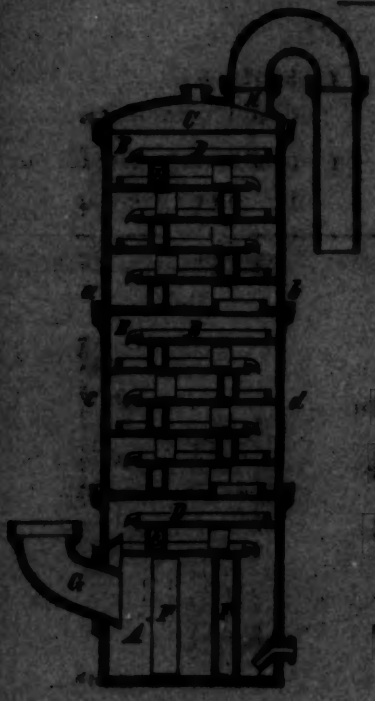
Siehe auch Chemiker-Ztg. 1908. S. 22.

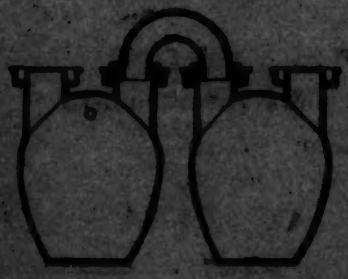
Illustrierte Kataloge in deutsch, französisch und englisch kostenfrei.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung

Zwickau i. Sachsen.





Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art

Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure

Chlorentwicklungsgefässe

Crystallisir- und Abdampfschalen

Hähne jeder Form und Grösse

Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten

Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt (gegen 5000 Stück geliefert)

Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren usw.

Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor mehr als 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Georg Westphal,

Celle (Hannover).

Mechanisches Institut

(gegründet 1860).

Wagen und Gewichte
für wissenschaftliche, chemische
und technische Zwecke
in vorzüglicher Ausführung
und allen Preislagen.

Taschenspektroskop mit Skale und Linsenschieber.

Polarisationsapparate, Spektralapparate, Kolorimeter,
Spektralphotometer, Projektionsapparate
und andere wissenschaftliche Instrumente.
Preislisten kostenlos.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Filterpressen * Pumpen * Dampfmaschinen * Armaturen
Wasserreinigung.

A. L. G. Dehne, Maschinenfabrik,

Halle a. S.

Alleinige Inseratenannahme durch: Max Gelsdorf, Leipzig-Gohlis.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.